

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-144351  
(43)Date of publication of application : 29.05.1998

---

(51)Int.CI. H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/38  
H01M 4/58  
H01M 10/44

---

(21)Application number : 09-227817 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
(22)Date of filing : 25.08.1997 (72)Inventor : TAKADA KAZUNORI  
FUJINO MAKOTO  
IWAMOTO KAZUYA  
KONDO SHIGEO

---

(30)Priority  
Priority number : 08242754 Priority date : 13.09.1996 Priority country : JP

---

**(54) TOTAL SOLID LITHIUM SECONDARY BATTERY, ASSEMBLED-TYPE BATTERY, AND CHARGING METHOD THEREFOR**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a total solid lithium secondary battery and its assembled-type battery with excellent charging and discharging cycle property.

**SOLUTION:** This total solid lithium secondary battery is produced by using an anode active material whose potential discontinuously changes relative to reversible intercalation reactions of lithium ion and is so constituted as to make the quantity of the intercalated lithium ion to cause the discontinuous potential change of the anode equal to or smaller than the maximum quantity of dissociated lithium ion to cause reverse lithium ion intercalation of a lithium transition metal oxide.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.07.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

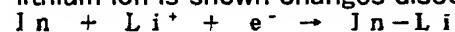
---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The electrolyte layer which makes a lithium ion conductivity solid electrolyte a subject. The positive electrode containing the lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure. The negative electrode containing the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown. It is all the solid-state lithium secondary batteries equipped with the above, and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the aforementioned lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of the aforementioned lithium transition-metals oxide is equal, or is characterized by being smallness.

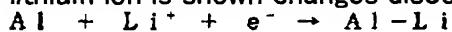
[Claim 2] The matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown. An indium, aluminum, lead, a bismuth, antimony, a gallium, Tin, silver, silicon, zinc, cadmium, arsenic, at least one kind of metal chosen from the group of titanium, Or all the solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 characterized by being the alloy of the metal chosen from these groups, or the alloy of at least one kind of metal, and a lithium chosen from these groups.

[Claim 3] The amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown is an indium, and a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously [Formula 1]



All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 characterized by being an amount corresponding to \*\*\*\*\*.

[Claim 4] The amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown is aluminum, and a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously [Formula 2]



All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 characterized by being an amount corresponding to \*\*\*\*\*.

[Claim 5] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 characterized by choosing the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown from the group of a transition-metals oxide, a lithium transition-metals oxide, a transition-metals

4/28/03  
sulfide, and a lithium transition-metals sulfide.

[Claim 6] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 5 with which the transition-metals element of a transition-metals oxide or a lithium transition-metals oxide is characterized by being a kind of element chosen from the group of titanium, manganese, a tungsten, and vanadium at least.

[Claim 7] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 5 with which the transition-metals element of a transition-metals sulfide or a lithium transition-metals sulfide is characterized by being a kind of element chosen from the group of titanium, molybdenum, niobium, a tungsten, and vanadium at least.

[Claim 8] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 characterized by the transition-metals elements of a lithium transition-metals oxide being cobalt, nickel, manganese, and at least one kind of element chosen from an iron group.

[Claim 9] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 with which a lithium ion conductivity solid electrolyte is characterized by being an inorganic compound.

[Claim 10] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 9 with which an inorganic compound is characterized by the amorphous thing for which a sulfide is made into a subject.

[Claim 11] All the solid-state lithium secondary batteries according to claim 9 characterized by an inorganic compound being what compounded from the matter which makes a sulfuration lithium and a silicon sulfide a subject.

[Claim 12] The battery to which the unit cell which the battery which consisted of two or more unit cells connected electrically has the structure where two or more unit cells were connected to the part in series, and has the minimum capacity at least among two or more unit cells connected to the aforementioned serial is characterized by being all solid-state lithium secondary batteries according to claim 1 to 11.

[Claim 13] The battery according to claim 12 characterized by containing two or more unit cells in the same cell container which has airtightness.

[Claim 14] The charge method of the cell according to claim 1 to 13 characterized by charging the cell according to claim 1 to 13 which produces a discontinuous voltage change on voltage V2 from voltage V1 less than [ voltage V2 ] to charge quantity of electricity.

[Claim 15] The lithium secondary battery characterized by using Li4 / 3Ti5 / 3O4 as an electrode active material using the amorphous lithium ion conductivity solid electrolyte which makes a sulfide a subject as an electrolyte.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to these charge methods at all the solid-state lithium secondary batteries and battery which used the lithium ion conductivity solid electrolyte as an electrolyte, and a row.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the need of a cell is very big as the power supply with development of portable devices, such as a personal computer and a cellular phone. Small [ a lithium / atomic weight ], since ionization energy is the big matter, research is briskly done as a cell which can obtain high-energy density, and especially a lithium cell has come to be used for large areas including the power supply of a portable device now.

[0003] Moreover, on the other hand along with wide use of a lithium cell, a close-up of the interest about the safety of a cell has been taken by the increase in the internal energy by the increase in the amount of content active materials, and the increase in the content of the organic solvent which is the combustible material further used for an electrolyte in recent years. It is very effective to replace with an organic-solvent electrolyte and to use the solid electrolyte which is noncombustible matter as a method for securing the safety of a lithium cell, and development of all the solid-state lithium cells equipped with high safety is desired.

[0004] Furthermore, in order to high-voltage-ize a cell, for example, a lithium cobalt oxide (Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>) etc. is used as a positive active material of a lithium cell. This matter is a metastable phase obtained from LiCoO<sub>2</sub> which is an elevated-temperature stable phase by being desorbed from a lithium ion. LiCoO<sub>2</sub> has the structure in which the triangular grid of oxygen, a lithium, and cobalt was piled up in order of O-Li-O-Co-O-Li-O, and a lithium ion exists between the layers of CoO<sub>2</sub>. When a lithium ion carries out insertion desorption in reversible between this layer, it acts as an electrode material of a lithium cell.

[0005] The lithium ion in the inside of LiCoO<sub>2</sub> is bearing the role which draws between CoO two-layer to each other by the electrostatic attraction with the oxygen atom which wore anionic [ in CoO two-layer ]. When are desorbed from a lithium ion and Li in O-Li-O structure stops existing from LiCoO<sub>2</sub>, the electrostatic repulsive force between the oxygen atoms in CoO two-layer increases, and elongation arises between layers. Consequently, expansion and contraction of a crystal lattice will arise by the insertion elimination reaction of a lithium ion at the time of the charge and discharge of a lithium cell.

[0006] The interfaces of the electrode active material in all the solid state batteries that used the solid electrolyte as an electrolyte, and an electrolyte are a solid-state / solid-state interface, and it is in a difficult inclination to enlarge the touch area of an electrode active material and an electrolyte, i.e., an electrochemical reaction interface, compared with the solid-state / liquid interface in the conventional liquid electrolyte. Furthermore, when the matter which a volume change produces by charges and discharges, such as a lithium cobalt oxide described previously, is used as an electrode active material, it is difficult to keep constant the junction state between a solid electrolyte and such an electrode active material. Consequently, during the operation of a cell, the junction state becomes what always changes, and the overvoltage of

electrode reaction also changes with change of the junction state.

[0007] As a method of charging a cell, when constant value with the terminal voltage of a cell is reached, in order to end charge, when which charging method is used, it is necessary to set up the charge voltage of a cell in the case of a constant-current charge method, although there is a constant-current charge method or a constant-potential charge method.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the electrode of all solid state batteries, since the overvoltage of a reaction is always changing, when the terminal voltage of the cell at the time of charge is kept constant, the potential of the electrode at the time of a charge end is not fixed, as explained above. That is, when a reaction overvoltage decreases in spite of having charged on fixed voltage for example, a cell will be charged deeply.

[0009] Although  $\text{LiCoO}_2$  is desorbed from a lithium ion, and is with composition and the bird clapper of  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  and lithium electrode criteria show the high reversible electrode potential beyond 4V, instability arises in the crystal structure by the repulsive force between the oxygen atoms described previously simultaneously. Therefore, in order to operate stably the cell using this matter as an electrode active material, it is necessary to limit the amount of insertion desorption of a lithium ion to the reversible range. When the amount of desorption of a lithium ion will become too much big, the crystal structure changes and the reversible insertion elimination reaction of a lithium ion stops arising against it. Therefore, when change arises in an overvoltage which described this matter previously in the charge-and-discharge cycle of all the solid-state lithium secondary batteries used as a positive active material and a cell is charged deeply, the elimination reaction of the lithium ion exceeding the reversible amount of insertion desorption of a lithium ion will arise, and the insertion elimination reaction of the lithium ion of a between [ crystal layers ] will not progress smoothly. Consequently, the fall of cell capacity etc. arose in connection with the charge-and-discharge cycle of a cell, and it had the technical problem from which the charge-and-discharge cycle life of a cell will become short.

[0010] Moreover, the phenomenon in which the above-mentioned cell is charged deeply is produced by time change of dispersion of charge control of a battery charger, or charge voltage etc. Therefore, in order to make the cycle life of a cell long, precise charge control needed to be performed, and the charge using the cheap battery charger is difficult, and it had the technical problem from which a battery charger will become expensive.

[0011] As mentioned above, although the case where  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  was used as a positive active material was explained As a positive active material for lithium cells which shows the reversible electrode potential exceeding 4V, although  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , etc. are mentioned Since the reversible electrode potential to which such material also exceeds 4V by taking metastable structure similarly is shown, also in all the solid-state lithium secondary batteries that used these as a positive active material, the same technical problem as the case where  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  is used as a positive active material arises.

[0012] Moreover, the volume change of the electrode active material accompanying charge and discharge has big influence on the cycle property of all solid state batteries besides the above-mentioned technical problem. Although all solid state batteries are constituted by the particle, these particles become plasticity-like to variation rates, such as expansion and contraction, when the force is not working in the direction which condenses a particle. Therefore, in all the solid state batteries that will be in a pressurization state, an opening will arise between the particles of an electrode active material and its circumference by expansion and contraction of the electrode active material accompanying charge and discharge. Consequently, electrochemical reaction area decreased by repeating charge and discharge, and there was a possibility that a cell performance might fall, according to the cause of the current collection nature of an electrode active material falling.

[0013] this invention solves the above-mentioned technical problem, and aims at offering all solid-state lithium secondary batteries and a battery excellent in the charge-and-discharge cycle property, and its charge method.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The electrolyte layer to which this invention makes a lithium ion

conductivity solid electrolyte a subject, The positive electrode containing the lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure, In all the solid-state lithium secondary batteries that have a negative electrode containing the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown As opposed to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of the aforementioned lithium transition-metals oxide or [ that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the aforementioned lithium ion is shown changes discontinuously is equal ] — or it considers as the composition which is smallness [0015] furthermore, as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown An indium, aluminum, lead, a bismuth, antimony, a gallium, The alloy of tin, silver, silicon, zinc, cadmium, arsenic, at least one kind of metal chosen from the group of titanium, or the chosen from these groups or the alloy of at least one kind of metal chosen from these groups and a lithium is used.

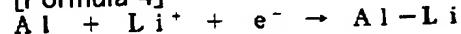
[0016] Furthermore, the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously is [0017], using an indium as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown.

[Formula 3]



[0018] All solid-state lithium secondary batteries are constituted as an amount corresponding to \*\*\*\*\*. Moreover, the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously is [0019], using aluminum as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown.

[Formula 4]



[0020] All solid-state lithium secondary batteries are constituted as an amount corresponding to \*\*\*\*\*.

[0021] Furthermore, what is chosen from the group of a transition-metals oxide, a lithium transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, and a lithium transition-metals sulfide is used as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to a lithium ion site is shown.

[0022] Furthermore, a kind of element chosen from the group of titanium, manganese, a tungsten, and vanadium is used at least as a transition-metals element of the aforementioned transition-metals oxide or a lithium transition-metals oxide.

[0023] Moreover, a kind of element chosen from the group of titanium, molybdenum, niobium, a tungsten, and vanadium is used at least as a transition-metals element of the aforementioned transition-metals sulfide or a lithium transition-metals sulfide.

[0024] Moreover, cobalt, nickel, manganese, and at least one kind of element chosen from an iron group are used as a transition-metals element of the lithium transition-metals oxide used for a positive electrode.

[0025] Moreover, what is an inorganic compound is used as a lithium ion conductivity solid electrolyte.

[0026] Furthermore, the aforementioned inorganic compound uses the amorphous thing which makes a sulfide a subject. Furthermore, what is compounded as the aforementioned inorganic compound from a sulfuration lithium and the matter which makes a silicon sulfide a subject is

used.

[0027] Moreover, this invention uses all the solid-state lithium secondary batteries of a publication above as a unit cell which has the minimum capacity at least among two or more unit cells to which the battery which has the structure where two or more unit cells were connected in series in part was connected in series.

[0028] Furthermore, a battery consists of containing two or more unit cells in the same cell container which has airtightness.

[0029] Moreover, this invention charges these cells that produce a discontinuous voltage change on voltage V2 from voltage V1 less than [ voltage V2 ] to charge quantity of electricity.

[0030] Moreover, Li4 / 3Ti5 / 3O4 is used as an electrode active material using the amorphous lithium ion conductivity solid electrolyte which makes a sulfide a subject as an electrolyte.

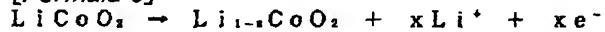
[0031]

[Embodiments of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained by taking for an example all the solid-state lithium secondary batteries that used the lithium cobalt oxide as a positive active material, and used the indium-lithium alloy as a negative electrode.

[0032] If a lithium cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>) is used as the solid electrolyte of lithium ion conductivity, and a positive active material, an indium is used as a negative electrode and all solid-state lithium secondary batteries are constituted, the reaction expressed with (\*\* 5) in a positive electrode at the time of the charge and the reaction expressed with a negative electrode by (\*\* 6) will arise. That is, in a positive electrode, the elimination reaction of the lithium ion from a lithium cobalt oxide arises, and, on the other hand, an indium-lithium alloy is formed of the lithium ion desorbed from the positive electrode by the negative electrode.

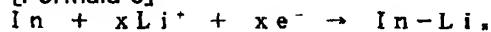
[0033]

[Formula 5]



[0034]

[Formula 6]



[0035] Here, the range of the range which the reversible insertion elimination reaction to a lithium cobalt oxide produces is  $x < 0.5$ , and the potential of an indium-lithium alloy changes from about 0.6V to about 0.4 V discontinuously in the  $x = 1.0$  neighborhood.

[0036] Drawing 1 (a) is drawing having shown change of the single electrode potential of the positive electrode in charge of all the solid-state lithium secondary batteries constituted from a mole ratio to the indium which is a negative-electrode active material, using a 2.1 times as many lithium cobalt oxide as this as a positive active material, and a negative electrode. Moreover, change of electromotive force of cell was shown in drawing 1 (b). The amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium cobalt oxide is an amount used as composition of Li0.5CoO<sub>2</sub>, and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously on the other hand is an amount used as composition of In-Li. Therefore, in all these solid-state lithium secondary batteries, the amount of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously has almost equally composition which is smallness a little to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium cobalt oxide.

[0037] On the other hand, change of the single electrode potential of the positive electrode in charge of all the solid-state lithium secondary batteries constituted from a mole ratio to the indium which is a negative electrode, using a 1.4 times as many lithium cobalt oxide as this as a positive active material, and a negative electrode was shown in drawing 2 (a), and change of electromotive force of cell was shown in drawing 2 (b). In all these solid-state lithium secondary batteries, it has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously serves as size, to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium

cobalt oxide.

[0038] in all the solid-state lithium secondary batteries of these composition, a lithium cobalt oxide serves as composition of  $Li0.5CoO_2$  — since until is the maximum cell capacity, in order to carry out full charge of the cell to A in drawing 1 or drawing 2, what is necessary will be just to charge on the voltage of the voltage ( $V_{cell}$ ) corresponding to the difference ( $E_{pos}-E_{neg}$ ) of the positive-electrode potential ( $E_{pos}$ ) at the time of full charge of a cell, and negative-electrode potential ( $E_{neg}$ ) However, in fact, since the overvoltage ( $\eta$ ) resulting from the direct-current polarization component resulting from internal resistance, electrode reaction, etc. has arisen on the cell at the time of charge, when it charges on the voltage of  $V_{cell}$ , the maximum cell capacity is not charged. Therefore, in order to fully charge a cell, it is necessary to charge on voltage ( $V_{end}$ ) higher than  $V_{cell}$ .

[0039] However, the value of  $\eta$  is in the inclination which decreases with charge of a cell as follows rather than is fixed.

[0040] For example, when it charges by the constant voltage,  $\eta$  becomes small with attenuation of the charging current in the charge last stage.

[0041] Moreover, when a lithium ion conductivity solid electrolyte is especially used as an electrolyte,  $\eta$  decreases with charge of a cell also according to the following mechanisms. In the positive electrode at the time of charge, as stated previously, the distance between layers of a lithium cobalt oxide is extended, and the volume of a positive electrode expands. Also in a negative electrode, cubical expansion arises [ a metal indium ] by the indium-lithium alloy and the bird clapper to it. Consequently, it will be in the state where the pressure joined the cell element, and while the junction state between the particles which constitute a cell improves, the volume of the opening which existed in the cell element decreases. Consequently, the internal resistance of a cell falls and  $\eta$  also decreases.

[0042] Here, when  $\eta$  becomes an extremely small thing, explanation is continued about the case where it is set to  $\eta \rightarrow 0$ .

[0043] If set to  $\eta \rightarrow 0$  in the charge last stage which set charge voltage to  $V_{end}$ , the difference of positive-electrode potential and negative-electrode potential, i.e., the value of  $E_{pos}-E_{neg}$ , will approach  $V_{end}$ . Consequently, a cell will be deeply charged for what should originally charge to A points in drawing 2 to the B point. In the case of this example, a lithium ion is desorbed from a lithium cobalt oxide to composition of  $Li0.4CoO_2$  at the maximum. Consequently, the reversibility of the insertion elimination reaction of the lithium ion in a lithium cobalt oxide is spoiled, and the fall of a charge-and-discharge cycle property arises.

[0044] On the other hand, when it considered as the composition of drawing 1 by this invention, the value of  $V_{end}-V_{cell}$  was smaller than variation with the discontinuous potential of an indium ( $\Delta V$ ), and it is set to  $\eta \rightarrow 0$ , and a cell is charged only to the B point in drawing but it charges on the voltage of  $V_{end}$ , the amount of desorption of the lithium ion from a lithium cobalt oxide stops at the range which produces reversible insertion desorption.

[0045] Moreover, when it considers as such cell composition, and the precision of a battery charger is low, change arises on charge voltage and the change is below  $\Delta V$ , the amount of desorption of the lithium ion from a lithium cobalt oxide stops at the range which produces reversible insertion desorption similarly, and the fall of a cell property is not produced.

[0046] The electrolyte layer which makes a lithium ion conductivity solid electrolyte a subject by the above operation, The positive electrode containing the lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure, In all the solid-state lithium secondary batteries that have a negative electrode containing the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure As opposed to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of the aforementioned lithium transition-metals oxide or [ that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the aforementioned lithium ion changes discontinuously is equal ] — or all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property

can be obtained by considering as smallness

[0047] Moreover, as drawing 1 (b) showed the cell considered as the above-mentioned composition, a cell voltage shows the discontinuous change to V2 from V1 to charge quantity of electricity. Therefore, it is desirable to make charge voltage into less than [ V2 ] in this cell.

[0048] Moreover, the phenomenon in which a charge-and-discharge cycle property is spoiled by the above-mentioned deep charge appears notably for the following reason in all the solid-state lithium secondary batteries that used the solid electrolyte as an electrolyte, although generated also in the lithium secondary battery which used the organic electrolyte as an electrolyte.

[0049] As already stated, when are desorbed from a lithium ion and Li in O-Li-O structure stops existing from LiCoO<sub>2</sub>, the electrostatic repulsive force between the oxygen atoms in CoO two-layer increases, and the mechanism in which a charge-and-discharge cycle property is spoiled by deep charge is because instability increases to the crystal structure. However, since it is in the state where the organic-solvent molecule was also simultaneously inserted between CoO two-layer into the electrolyte using the organic solvent, when a lithium ion \*\*\*\*s from between CoO two-layer, the organic-solvent molecule exists between layers. An electrostatic interaction arises also between this organic-solvent molecule and the oxygen atom in CoO two-layer, and a quadrupole moment arises in an organic-solvent molecule. Consequently, the electrostatic repulsive force between oxygen atoms decreases, and the instability of the crystal structure is reduced. Since such an interaction does not arise in [ all ] a solid-state lithium secondary battery to it, compared with the case where the instability of a crystal uses an organic electrolyte, it is tended to spoil deep charge greatly therefore a charge-and-discharge cycle property.

[0050] By the above reason, it is a book.

[0051] Moreover, a lithium ion conductivity solid electrolyte is divided roughly into what consists of an inorganic compound, and the thing which makes an organic high molecular compound a subject. What makes an organic high molecular compound a subject contains the organic solvent as a plasticizer, and contributes to this organic-solvent molecule reducing the instability of the above-mentioned crystal. Therefore, as a lithium ion conductivity solid electrolyte, it sets to all the solid-state lithium secondary batteries that used the thing of an inorganic compound, and is a book.

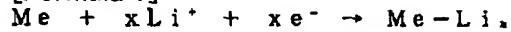
[0052] Furthermore, the operation current characteristic of all solid-state lithium secondary batteries can be made into the outstanding thing by using what has high ion conductivity as a lithium ion conductivity solid electrolyte which consists of an inorganic compound. Therefore, the amorphous thing which makes a sulfide a subject as what shows high ion conductivity as a lithium ion conductivity solid electrolyte which consists of an inorganic compound is used especially preferably. Although these are obtained by carrying out melting of the mixture of the sulfuration lithium for generating a sulfide with glass organization potency, and the lithium ion which is a movable ion in glass structure, and quenching it at an elevated temperature, the vapor pressure of each component at the time of composition is a low thing, and what is compounded especially from a sulfuration lithium and the matter which makes a silicon sulfide a subject is desirable especially from not sealing a starting material, in order to suppress evapotranspiration of a component, and being suitable for extensive composition.

[0053] Although the above explained by taking an indium or indium-lithium alloy for an example as matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure, the following matter is mentioned as matter in which such an operation is shown.

[0054] First, a metallic element is explained. When the insertion reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the metal expressed with the symbol of element Me is expressed with (\*\* 7) to a general target and Me is aluminum, potential produces the discontinuous change to the 0.35V to 0V neighborhood in the x= 1.0 neighborhood. From this, it replaces with the indium which explained above, and when aluminum is used, the same effect can be acquired.

[0055]

[Formula 7]



[0056] As other Me(s), in the case of  $x=2.0$  and antimony, also in the case of  $x=1.0$  and tin, it is  $x=1.0$ , and, also in the case of a bismuth, in the case of  $x=2.5$  and a gallium, change of discontinuous potential is produced [ in /  $x=2.0$  / in the case of lead ]. Moreover, since silver, silicon, zinc, cadmium, arsenic, titanium, etc. produce change of discontinuous potential by the insertion reaction of a lithium ion, the same effect can be acquired when these matter is used.

[0057] Moreover, in the case of the matter in which a discontinuous change of two or more potentials is shown, in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion, you may use the amount of insertion which produces a discontinuous change of which potential as an amount of insertion of a lithium ion until potential according to claim 1 changes discontinuously.

[0058] For example, when Me is tin in (\*\* 7), the change of potential also with  $x=2.3$ , and discontinuous 2.5, 2.6, 3.5 and 4.4 other than  $x=1.0$  is produced. therefore, as composition of all the solid-state lithium secondary batteries that used LiCoO<sub>2</sub> for the positive active material, and used tin for the negative-electrode active material the amount of insertion of the lithium corresponding to the reaction at the time of being referred to as  $x=1.0$  in (\*\* 9) by the negative electrode arising to the amount of desorption of the lithium corresponding to the reaction expressed with (\*\* 8) in a positive electrode arising is equal — or — smallness — by considering as composition the amount of insertion of the lithium corresponding to the reaction at the time of the same effect not only being acquiring, but carrying out to  $x=2.3$ , and 2.5, 2.6, 3.5 and 4.4 in (\*\* 8) by the negative electrode arising is equal — or — smallness — an effect with the same said of considering as composition can be acquired

[0059]

[Formula 8]



[0060]

[Formula 9]



[0061] Moreover, also in the case of the alloy which consists of an indium, aluminum, lead, a bismuth, antimony, a gallium, tin, silver, silicon, zinc, cadmium, arsenic, and two or more sorts of metallic elements chosen from titanium, generally in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion, a discontinuous change of two or more potentials is shown. When such matter is used as a negative-electrode active material, you may use the amount of insertion which produces a discontinuous change of which potential as an amount of insertion of a lithium ion until potential according to claim 1 changes discontinuously similarly.

[0062] Moreover, it may replace with the above-mentioned pure metal or an alloy, and the alloy of these metals or alloys, and lithiums may be used.

[0063] however — for example, — if the case where the indium-lithium alloy which replaces with the metal indium of all the solid-state lithium secondary batteries that used the indium as LiCoO<sub>2</sub> and a negative-electrode active material as a positive active material described previously, and is expressed with In-Li<sub>0.1</sub> is used is taken for an example — (\*\* 6) — replacing (\*\* 10) — the amount corresponding to y expressed, i.e., the amount corresponding to  $y=0.9$ , turns into the amount of insertion of a lithium ion until potential changes discontinuously

[0064]

[Formula 10]



[0065] Also in the alloy of the metal or metal in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the above crystal structures, and a lithium, when an indium is used as a metallic element, the diffusion rate of the lithium ion in the inside of the matter will become big, and can constitute all the solid-state lithium secondary batteries that can operate by the high current. Therefore, as an alloy of the metal or metal in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the

crystal structure, and a lithium, an indium or indium-lithium alloy is used preferably.

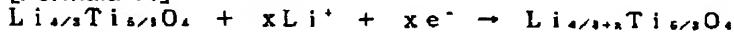
[0066] Moreover, also in the alloy of the metal or metal in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure, and a lithium, when aluminum is used as a metallic element, since aluminum is a light element, all solid-state lithium secondary batteries with a high energy density can be constituted. Therefore, as an alloy of the metal or metal in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure, and a lithium, an aluminum or aluminum-lithium alloy is used preferably.

[0067] Next, a transition-metals oxide, a lithium transition-metals oxide, a transition-metals sulfide, and a lithium transition-metals sulfide are explained as matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure.

[0068] In these matter, the lithium titanic-acid ghost ( $\text{Li}_4 / 3\text{Ti}_5 / 3\text{O}_4$ ) which has a spinel type structure produces the insertion reaction of an electrochemical lithium ion expressed with (\*\* 11) in the electrolyte of lithium ion conductivity, and the potential produces a discontinuous change in  $x=1.0$ . Therefore, the same effect can be acquired, when it replaces with the above-mentioned indium etc. and  $\text{Li}_4 / 3\text{Ti}_5 / 3\text{O}_4$  is used. Moreover, similarly  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  produces a discontinuous change of potential in  $x=1.0$  in (\*\* 12) as a lithium titanic-acid ghost.

[0069]

[Formula 11]



[0070]

[Formula 12]



[0071] As the transition-metals oxide which produces the discontinuous potential change accompanying the insertion reaction of such a lithium ion, or a lithium transition-metals oxide,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  or  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  and  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , etc. can be mentioned, and when these are used, the same effect can be acquired.

[0072] Moreover, as a transition-metals sulfide or a lithium transition-metals sulfide,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{FeMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$  or  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  and  $\text{Li}_x\text{WS}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{S}_5$ , etc. can show the discontinuous potential change accompanying the insertion reaction of a lithium ion, and they can use it similarly.

[0073] Moreover, the problem about the cycle property of a cell that the structure instability accompanying desorption of the lithium ion of the lithium transition-metals compound described above becomes a cause poses a big problem especially in the battery which carried out the laminating of the cell in series. It becomes easy to maintain at the charge depth which shows the cycle performance which was excellent in using all the solid-state lithium secondary batteries of a publication above to it as a unit cell which has the minimum capacity at least among two or more unit cells connected to the serial of a battery in the unit cell since the voltage of a battery changed discontinuously in the charge last stage. Therefore, especially this invention demonstrates the effect in a battery.

[0074] furthermore, since not all the above-mentioned solid-state lithium secondary batteries have the common electrolyte effect, it is possible to contain two or more unit cells in the same airtight cell container, and a cell case is made into easy structure by considering as this composition — things are made and a cheap battery can be constituted

[0075] Moreover, also in the above batteries, charging less than [ voltage  $V_2$  ] is desirable in the battery which terminal voltage shows a discontinuous change to charge quantity of electricity, and produces a discontinuous voltage change on voltage  $V_2$  from voltage  $V_1$ .

[0076] In addition, potential may not mean only a reversible electrode potential in this specification, and the mixed potential in 2 phase mixed state etc. is sufficient.

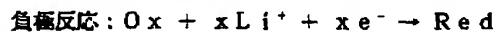
[0077] Moreover, a discontinuous change of potential shows that it sets, for example (\*\* 6) and

a rapid potential change is produced to change of x. For example, if potential of In-Lix in (\*\* 6) is set to E, it means that the rate of change (dE/dx) of E to change of x shows a peak, and only the case where the discontinuity in a strict mathematical meaning, i.e., dE/dx, emits is not shown.

[0078] Moreover, as the above-mentioned rapid potential change, change as shown below is desirable. The lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure used as a positive active material in [ all ] a solid-state lithium secondary battery, When the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion used for a negative electrode is shown produces the electrochemical reaction expressed with (\*\* 13), Between the rate of change  $dE_n(x)$  of the rate of change  $dE_P(x)$  of positive-electrode potential ( $E_P(x)$ ) / dx, and negative-electrode potential ( $dE_n(x)$ ) / dx composition  $x=x_0$  which shows a discontinuous potential change — setting — at least —  $dE_n(x_0)/dx > dE_P(x_0)/dx$  — it is that a relation is materialized and is the range of  $dE_n(x_0)/dx > 5V$  still more preferably

[0079]

[Formula 13]



[0080] On the other hand, when  $dE_n(x)/dx$  is smaller than the value with which these relations are filled, it will be easy to be in the state where the cell was deeply charged by change of an overvoltage, or change of charge voltage, and it will become difficult to obtain all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge property.

[0081] In addition,  $O_x$  in (\*\* 13) is an empirical formula which contains [ in the case of In-LiX an aluminum-LiX alloy, etc. ] one transition-metals atom from which formal \*\*\*\* of a publication changes to (\*\* 13) in the case of the metal of host phases, such as In and aluminum, a transition-metals oxide, or a transition-metals sulfide. That is, the valence is expressed in writing only in the transition-metals element from which it is specifically empirical formulas, such as  $Ti_4S_2$ , and  $Li_1/Li[3Ti_2/3]Ti_4O_4$ , and formal \*\*\*\* changes to these empirical formulas.

[0082] Moreover, the volume change of an electrode active material pointed out having big influence on the cycle property of a solid state battery. For example, in the reaction (\*\*), in which an aluminum-lithium alloy is formed of the electrochemical reaction of aluminum and  $Li^+$ , aluminum and aluminum-Li of the crystal structure are cubics, and the lattice constant is 4.049A and 6.373A, respectively. Consequently, aluminum carries out occlusion of the Li and the volume of an electrode active material expands about 3.9 times by the aluminum-Li alloy and the bird clapper.

[0083]

[Formula 14]



[0084] While there is an electrode active material which produces such a big volume change,  $Li_4 / 3Ti_5$  which has Spinel structure /  $3O_4$  is reported as an active material with the very small volume change accompanying electrochemical reaction with  $Li^+$ . When  $Li_4 / 3Ti_5 / 3O_4$  is used for an electrode active material and a solid state battery is constituted, it is expected that the solid state battery which has the further excellent cycle property can be constituted from the influence by volume change which was pointed out previously hardly arising.

[0085] As a solid state battery which used these  $Li_4 / 3Ti_5 / 3O_4$  for the electrode active material, what used  $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$  for the solid electrolyte is proposed (T. it is described as a quotation 1 Brousse, P.Eragnaud, R.Marchand and D.M.Schleich, Extended Abstracts of 8th International Meeting - Lithium Batteries, 324 (1996) Nagoya, and henceforth). However, since  $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$  is a solid electrolyte containing a transition-metals atom, it has the technical problem that it is easy to be returned electrochemically. For example, a solid electrolyte will be returned at the time of charge, and as shown in Fig.1 in a quotation 1, it has problems, like

electric discharge quantity of electricity becomes small to charge quantity of electricity. [0086] Thus, even when  $\text{Li}_4 / 3\text{Ti}_5 / 3\text{O}_4$  was made into an electrode active material and used, depending on selection of a solid electrolyte, charge-and-discharge efficiency was bad and the cell property also had the problem which becomes unstable.

[0087] On the other hand, by combining with this solid electrolyte also in  $\text{Li}_4 / 3\text{Ti}_5 /$  near the reduction potential of  $3\text{O}_4$ , since it is electrochemically stable, for the first time, the amorphous lithium ion conductivity solid electrolyte which makes a sulfide a subject shows the charge-and-discharge efficiency in which  $\text{Li}_4 / 3\text{Ti}_5 / 3\text{O}_4$  is high, and becomes possible [ constituting the solid state battery which has the cycle property which was excellent as a result ].

[0088]

[Example] Hereafter, although this invention was explained in detail using the example, all the following operations were performed under dryness argon atmosphere.

[0089] (Example 1) The lithium cobalt oxide which is used as a positive active material and which is expressed with  $\text{LiCoO}_2$  as a lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure. As matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown, an indium Using the noncrystalline-solid electrolyte expressed with  $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$  as a lithium ion conductivity solid electrolyte, all solid-state lithium secondary batteries were constituted, and the property was evaluated. The detail is shown below.

[0090] First, the lithium ion conductivity solid electrolyte was compounded by the following method. Weighing capacity mixture of a sulfuration lithium, and a silicon sulfide and a phosphoric-acid lithium was carried out at a rate of 63:36:1 by the mole ratio. The crucible made from a glassy carbon was filled up with this mixture, and it fused at 1000 degrees C in the argon gas air current for 2 hours. Then, the lithium ion conductivity solid electrolyte was obtained by quenching a melt with a congruence roller.

[0091] Next, it mixed and  $\text{LiCoO}_2$  compounded cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) and the lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) weighing capacity and by calcinating at 900 degrees C among the atmosphere so that it might become the ratio of  $\text{Co}/\text{Li}=1$ .

[0092] Thus, the obtained lithium ion conductivity solid electrolyte, the positive active material, and the further constituted all solid-state lithium secondary batteries from a following method using the foil of a metal indium.

[0093] The cross section of all solid-state lithium secondary battery A in this example is shown in drawing 3. In drawing 3, 1 is a positive electrode and used what carried out 300mg weighing capacity of the positive-electrode material which mixed  $\text{LiCoO}_2$  obtained above and the ground solid electrolyte by the ratio of 6:4 by the weight ratio. 2 carried out pressurization molding at the metal indium foil 3 with a weight of 95mg and one which are the solid electrolyte layer of lithium ion conductivity, and are a negative electrode. The pellet cast to this one was put into the cell container 4 made from stainless steel, and it sealed with the lid 6 made from stainless steel through the insulating gasket 5.

[0094] In all these solid-state lithium secondary battery A, the amounts of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs are 24.6mAh(s) corresponding to the reaction of (\*\* 8), and the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously to the insertion elimination reaction of the lithium ion to an indium to it are 22.2mAh(s) corresponding to the reaction of (\*\* 3). Therefore, this cell has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide is smallness.

[0095] All solid-state lithium secondary battery B consisted of the same methods as the above, except having set the weight of an indium foil to 190mg continuously for comparison. In this cell, the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously are 44.4mAh(s), and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in

which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide has composition which is size.

[0096] Thus, all the constituted solid-state lithium secondary batteries were charged by the current value of 500microA. Drawing 4 is the 1st charging curve of these cells. However, about all solid-state lithium secondary battery A, the charging curve considered as the final voltage of charge of 3.85V which produced a discontinuous change. About all solid-state lithium secondary battery B, it considered as the final voltage of charge of the terminal voltage at the time of charging 24.6mAh to it.

[0097] Thus, the final voltage of charge was determined, final voltage of electric discharge was further set to 2.0V, and the charge-and-discharge cycle examination of 500microA of charge and discharge currents A was performed. Electric discharge quantity of electricity in each cycle obtained as a result is shown in drawing 5.

[0098] At all solid-state lithium secondary battery A in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed by all solid-state lithium secondary battery B constituted for comparison.

[0099] The charge-and-discharge cycle behavior at the time of next a time change arising on charge voltage by the following methods was investigated.

[0100] First, the power supply which generates the voltage which superimposed amplitude 0.1V and alternating voltage with a frequency of 1mHz on the direct current voltage of 3.75V as a battery charger was used. Each solid-state lithium secondary batteries of all were charged with this battery charger for 50 hours, after that, the charge-and-discharge cycle examination which discharges to 2.0V by the constant current of 500microA was performed, and the service capacity in each cycle was recorded. The result is shown in drawing 6.

[0101] At all solid-state lithium secondary battery A, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in all solid-state lithium secondary battery B to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0102] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0103] (Example 2) Except having used aluminum, it replaced with the indium used in the example 1 as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown, and it is the same method as an example 1, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted, and the property was evaluated. The detail is shown below.

[0104] By the same method as an example 1, it compounded and mixed, and weighing capacity of a lithium ion conductivity solid electrolyte and the lithium cobalt oxide was carried out, and they were made into the positive electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0105] As a negative-electrode material, what mixed the metal aluminium powder with solid electrolyte powder by the ratio of 1:5 by the weight ratio was used. 25mg weighing capacity of this negative-electrode material was carried out, and it considered as the negative electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0106] Thus, all solid-state lithium secondary battery C consisted of the same methods as an example 1 using the positive electrode and negative electrode which were obtained. In all these solid-state lithium secondary batteries, the amounts of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs are 24.6mAh(s) like an example 1, and the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of aluminum changes discontinuously in the insertion elimination reaction of the lithium ion to aluminum to it are 20.7mAh(s) corresponding to the reaction of (\*\* 4). Therefore, this cell has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of

a lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide is smallness.

[0107] All solid-state lithium secondary battery D consisted of the same methods as the above except having set the weight of a negative electrode to 50mg continuously for comparison. In this cell, the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of aluminum changes discontinuously are 41.4mAh(s), and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide has composition which is size.

[0108] Thus, the same charge and discharge test as an example 1 was performed using all the constituted solid-state lithium secondary batteries. However, it considered as the final voltage of charge of the voltage which produced change with a charging curve discontinuous about all solid-state lithium secondary battery C by this invention, and considered as the final voltage of charge of the terminal voltage at the time of charging 24.6mAh about all solid-state lithium secondary battery D for comparison to it.

[0109] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery C in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed by all solid-state lithium secondary battery D constituted for comparison.

[0110] Next, except having set the direct-current-voltage value of a battery charger to 4.05V, it is the same method as an example 1, and the charge-and-discharge cycle behavior at the time of a time change arising on charge voltage was investigated.

[0111] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery C, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in all solid-state lithium secondary battery D to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0112] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0113] It replaces with the aluminum used in the example 2 as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown. (An example 3 – example 13) Except having used the matter shown in (Table 1), it was the same method as an example 2, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted, and the charge-and-discharge cycle behavior at the time of the time change on charge voltage arising was investigated in the charge-and-discharge cycle behavior row by the galvanostatic process like the example 2. In addition, using what mixed these metals or an alloy, and solid electrolyte powder to 5:1 by the weight ratio, weighing capacity of the negative electrode was carried out to the weight of a publication, and it was used for (Table 1). In addition, the amount Q1 of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs in each cell, and the amount Q2 of insertion of a lithium ion until the potential of a negative electrode changes discontinuously to the insertion elimination reaction of the lithium ion to each negative electrode were shown in Table 1 Inside. As for these cells, Q2 has the composition of being smallness from Q1.

[0114] Consequently, it turns out that there is no fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle, and all the solid-state lithium secondary batteries that were excellent in the charge-and-discharge cycle property according to this invention are obtained.

[0115]

[Table 1]

|       | 負極活物質  | 負極重量(mg) | Q1(mAh) | Q2(mAh) |
|-------|--|----------|---------|---------|
| 実施例3  | 鉛  | 100      | 24.6    | 21.6    |
| 実施例4  | ビスマス   | 100      | 24.6    | 21.3    |
| 実施例5  | アンチモン  | 40       | 24.6    | 18.8    |
| 実施例6  | ガリウムーリチウム合金<br>Ga <sub>1.0</sub> -Li <sub>0.21</sub> | 60       | 24.6    | 18.8    |
| 実施例7  | スズ   | 45       | 24.6    | 21.2    |
| 実施例8  | 銀  | 50       | 24.6    | 20.7    |
| 実施例9  | ケイ素  | 5        | 24.6    | 15.9    |
| 実施例10 | 亜鉛   | 60       | 24.6    | 20.5    |
| 実施例11 | カドミウム  | 100      | 24.6    | 19.9    |
| 実施例12 | 砒素   | 20       | 24.6    | 17.9    |
| 実施例13 | チタン  | 40       | 24.6    | 18.7    |

[0116] (Example 14) Except having used the lead-indium alloy, it replaced with the indium used in the example 1 as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown, and it is the same method as an example 1, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted, and the property was evaluated. The detail is shown below.

[0117] The lead-indium alloy obtained the thing of composition of Pb-In by carrying out melting of what mixed the metal indium with metal lead to 1:1 by the mole ratio at 800 degrees C among an argon air current.

[0118] By the same method as an example 1, it compounded and mixed, and weighing capacity of a lithium ion conductivity solid electrolyte and the lithium cobalt oxide was carried out, and they were made into the positive electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0119] As a negative-electrode material, what mixed the end of a lead-indium alloy powder with solid electrolyte powder by the ratio of 1:5 by the weight ratio was used. 100mg weighing capacity of this negative-electrode material was carried out, and it considered as the negative electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0120] The amount of insertion of the lithium ion from which the potential of a negative electrode changes discontinuously in the insertion reaction of the lithium ion to this negative electrode is [0121].

[Formula 15]



[0122] It is [0123] to 6.94mAh(s) corresponding to \*\*\*\*\* , and a row.

[Formula 16]



[0124] They are 20.18mAh(s) corresponding to \*\*\*\*\*. What mixed LiCoO<sub>2</sub> obtained in the example 1 and the ground solid electrolyte by the ratio of 6:4 by the weight ratio as a positive-electrode material was used. 91mg weighing capacity of this positive-electrode material was carried out, and all solid-state lithium secondary battery E consisted of the same methods as an example 1. Moreover, 304mg weighing capacity of the positive-electrode material was carried out, and all solid-state lithium secondary battery F was constituted similarly.

[0125] In all these solid-state lithium secondary batteries, by all solid-state lithium secondary battery E corresponding to the reaction of (\*\* 8) in the amount of the maximum desorption of the lithium ion in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs, in 7.5mAh(s) and all solid-state lithium secondary battery F, it is 25mAh(s), and the potential of a negative electrode has respectively the composition of or (\*\* 15) (\*\* 16) changing discontinuously, and becoming size compared with the amount of insertion of the

lithium ion corresponding to a reaction.

[0126] Thus, the charge-and-discharge cycle behavior at the time of the time change on charge voltage arising was investigated in the charge-and-discharge cycle behavior row by the galvanostatic process like the example 1 using all the constituted solid-state lithium secondary batteries.

[0127] Consequently, it turns out that there is no fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle, and all the solid-state lithium secondary batteries that were excellent in the charge-and-discharge cycle property according to this invention are obtained.

[0128] (Example 15) Except having used the lithium titanic-acid ghost, it replaced with the indium used in the example 1 as matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure, and it is the same method as an example 1, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted, and the property was evaluated. The detail is shown below.

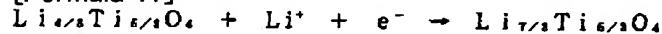
[0129] First, the lithium titanic-acid ghost was compounded by the following method. As a start material, a lithium hydroxide (LiOH) and titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) were used. First, a lithium hydroxide and titanium oxide carried out weighing capacity mixture so that it might be set to Li:Ti=4:5. Pressing of this mixture was carried out to the shape of a pellet, and the lithium titanic-acid ghost expressed with Li<sub>4</sub> / 3Ti<sub>5</sub> / 3O<sub>4</sub> was obtained by heating at 900 degrees C among air for 20 hours.

[0130] By the same method as an example 1, it compounded and mixed, and weighing capacity of a lithium ion conductivity solid electrolyte and the lithium cobalt oxide was carried out, and they were made into the positive electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0131] What mixed with solid electrolyte powder the lithium titanic-acid ghost obtained by the above by the ratio of 2:3 by the weight ratio as a negative-electrode material was used. 209mg weighing capacity of this negative-electrode material was carried out, and it considered as the negative electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0132] Thus, all solid-state lithium secondary battery G consisted of the same methods as an example 1 using the positive electrode and negative electrode which were obtained. The amount of insertion of a lithium ion until the amounts of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs are 24.6mAh(s) like an example 1 in all these solid-state lithium secondary battery G and the potential of a lithium titanic-acid ghost changes discontinuously to it in the insertion elimination reaction of the lithium ion to a lithium titanic-acid ghost is [0133].

[Formula 17]



[0134] It corresponds to \*\*\*\*\*. It is 22mAh. Therefore, this cell has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide is smallness.

[0135] All solid-state lithium secondary battery H consisted of the same methods as the above except having set the weight of a negative electrode to 518mg continuously for comparison. In this cell, the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of a lithium titanic-acid ghost changes discontinuously are 44mAh(s), and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide has composition which is size.

[0136] Thus, the same charge and discharge test as an example 1 was performed using all the constituted solid-state lithium secondary batteries. However, about all solid-state lithium secondary battery G by this invention, the charging curve made the final-voltage value of charge

the final voltage of charge of the voltage which produced a discontinuous change. About all solid-state lithium secondary battery H for comparison, it considered as the final voltage of charge of the terminal voltage at the time of charging 24.6mAh to it.

[0137] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery G in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed by all solid-state lithium secondary battery H constituted for comparison.

[0138] Next, except having set the direct-current-voltage value of a battery charger to 3.25V, it is the same method as an example 1, and the charge-and-discharge cycle behavior at the time of a time change arising on charge voltage was investigated.

[0139] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery G, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in all solid-state lithium secondary battery H to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0140] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0141] (Example 16) Except having used 2 titanium sulfides, it replaced with the indium used in the example 1 as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown, and it is the same method as an example 1, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted, and the property was evaluated. The detail is shown below.

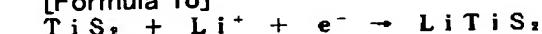
[0142] 2 titanium sulfides (TiS<sub>2</sub>) made sulfur and titanium metal start material, and compounded them by CVD.

[0143] By the same method as an example 1, it compounded and mixed, and weighing capacity of a lithium ion conductivity solid electrolyte and the lithium cobalt oxide was carried out, and they were made into the positive electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0144] What mixed with solid electrolyte powder the 2 titanium-sulfide oxide obtained by the above by the ratio of 2:3 by the weight ratio as a negative-electrode material was used. 153mg weighing capacity of this negative-electrode material was carried out, and it considered as the negative electrode of all solid-state lithium secondary batteries.

[0145] Thus, all solid-state lithium secondary battery I consisted of the same methods as an example 1 using the positive electrode and negative electrode which were obtained. The amount of insertion of a lithium ion until the amounts of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs are 24.6mAh(s) like an example 1 in all these solid-state lithium secondary battery I and the potential of 2 titanium sulfides changes discontinuously in the insertion elimination reaction of the lithium ion to 2 titanium sulfides to it is [0146].

[Formula 18]



[0147] They are 22mAh(s) corresponding to \*\*\*\*\*. Therefore, this cell has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide is smallness.

[0148] All solid-state lithium secondary battery J consisted of the same methods as the above except having set the weight of a negative electrode to 306mg continuously for comparison. In this cell, the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of a lithium titanic-acid ghost changes discontinuously are 44mAh(s), and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible

lithium ion of a lithium transition-metals oxide has composition which is size.

[0149] Thus, the same charge and discharge test as an example 1 was performed using all the constituted solid-state lithium secondary batteries. However, about all solid-state lithium secondary battery I by this invention, the charging curve made the final-voltage value of charge the final voltage of charge of the voltage which produced a discontinuous change. About all solid-state lithium secondary battery J for comparison, it considered as the final voltage of charge of the terminal voltage at the time of charging 24.6mAh to it.

[0150] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery I in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed by all solid-state lithium secondary battery J constituted for comparison.

[0151] Next, except having set the direct-current-voltage value of a battery charger to 2.5V, it is the same method as an example 1, and the charge-and-discharge cycle behavior at the time of a time change arising on charge voltage was investigated.

[0152] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery I, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in all solid-state lithium secondary battery J to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0153] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0154] (Example 17) It replaced with the lithium cobalt oxide expressed with  $\text{LiCoO}_2$  used in the example 1 as a positive active material, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted using the lithium nickel oxide expressed with  $\text{LiNiO}_2$ . The detail is shown below.

[0155] First, nickel oxide ( $\text{NiO}$ ) and the lithium hydroxide were mixed and  $\text{LiNiO}_2$  was compounded by heating at 800 degrees C among the atmosphere.

[0156] Thus, obtained  $\text{LiNiO}_2$  was ground, and it mixed by the ratio of 3:2 by the solid electrolyte and weight ratio which were obtained in the example 1, and considered as positive-electrode material. Thus, all solid-state lithium secondary battery K consisted of the same methods as an example 1 except having made what carried out 300mg weighing capacity of the obtained positive-electrode material into the positive electrode.

[0157] The amount of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs in all these solid-state lithium secondary batteries is [0158].

[Formula 19]



[0159] It is 24.7mAh(s) corresponding to \*\*\*\*\*\*, and the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously to the insertion elimination reaction of the lithium ion to an indium to it are 22.2mAh(s) corresponding to a reaction of that it is the same as that of an example 1 (\*\* 3). Therefore, this cell has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide is smallness.

[0160] All solid-state lithium secondary battery L consisted of the same methods as the above except having set the weight of an indium foil to 190mg continuously for comparison. In this cell, the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously are 44.4mAh(s), and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide has composition which is size.

[0161] Thus, the same charge and discharge test as an example 1 was performed using all the constituted solid-state lithium secondary batteries. However, about all solid-state lithium secondary battery K by this invention, the charging curve made the final-voltage value of charge the final voltage of charge of the voltage which produced a discontinuous change. About all solid-state lithium secondary battery L for comparison, it considered as the final voltage of charge of the terminal voltage at the time of charging 24.6mAh to it.

[0162] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery K in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed by all solid-state lithium secondary battery L constituted for comparison.

[0163] Next, except having set the direct-current-voltage value of a battery charger to 3.5V, it is the same method as an example 1, and the charge-and-discharge cycle behavior at the time of a time change arising on charge voltage was investigated.

[0164] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery K, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in all solid-state lithium secondary battery L to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0165] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

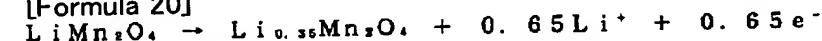
[0166] (Example 18) It replaced with the lithium cobalt oxide expressed with  $\text{LiCoO}_2$  used in the example 1 as a positive active material, and all solid-state lithium secondary batteries were constituted using the lithium manganic acid ghost expressed with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . The detail is shown below.

[0167]  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mixed manganese acetate ( $\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})$ ) with the lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), and compounded it by heating at 750 degrees C among the atmosphere.

[0168] Thus, obtained  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  was ground, acetylene black was mixed by the ratio of 3:1.9:0.1 by the weight ratio as electronic electric conduction material to the solid electrolyte and pan which were obtained in the example 1, and it considered as positive-electrode material. Thus, all solid-state lithium secondary battery M consisted of the same methods as an example 1 except having made what carried out 432mg weighing capacity of the obtained positive-electrode material into the positive electrode.

[0169] The amount of the maximum desorption in which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium manganic acid ghost occurs in all these solid-state lithium secondary battery M is [0170].

[Formula 20]



[0171] It is 25.0mAh(s) corresponding to \*\*\*\*\*\*, and the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously to the insertion elimination reaction of the lithium ion to an indium to it are 22.2mAh(s) corresponding to a reaction of that it is the same as that of an example 1 (\*\* 3). Therefore, this cell has the composition that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide is smallness.

[0172] All solid-state lithium secondary battery N consisted of the same methods as the above except having set the weight of an indium foil to 190mg continuously for comparison. In this cell, the amounts of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously are 44.4mAh(s), and the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium

transition-metals oxide has composition which is size.

[0173] Thus, the same charge and discharge test as an example 1 was performed using all the constituted solid-state lithium secondary batteries. However, about all solid-state lithium secondary battery M by this invention, the charging curve made the final-voltage value of charge the final voltage of charge of the voltage which produced a discontinuous change. About all solid-state lithium secondary battery N for comparison, it considered as the final voltage of charge of the terminal voltage at the time of charging 24.6mAh to it.

[0174] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery M in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed by all solid-state lithium secondary battery N constituted for comparison.

[0175] Next, except having set the direct-current-voltage value of a battery charger to 3.65V, it is the same method as an example 1, and the charge-and-discharge cycle behavior at the time of a time change arising on charge voltage was investigated.

[0176] Consequently, at all solid-state lithium secondary battery M, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in all solid-state lithium secondary battery N to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0177] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0178] (Example 19) Except having used the noncrystalline-solid electrolyte which replaces with 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub> obtained in the example 1 as a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte, and is expressed with 0.05Li<sub>2</sub>O-0.57Li<sub>2</sub>S-0.38SiS<sub>2</sub>, like the example 1, all solid-state lithium cells were constituted and the property was evaluated. Below, the detail is shown.

[0179] Weighing capacity mixture of the \*\*\*\*\* was carried out at a rate of 57:38:5 by the mole ratio at the sulfuration lithium, the silicon sulfide, and the row. The crucible made from a glassy carbon was filled up with this mixture, and it fused at 1000 degrees C in the nitrogen gas air current for 2 hours. The lithium ion conductivity solid electrolyte was obtained by super-quenching this melt with a congruence roller like an example 1.

[0180] Thus, using the obtained lithium ion conductivity solid electrolyte, all the solid-state lithium secondary batteries for comparison with all the solid-state lithium secondary battery rows by this invention using the same indium \*\*\*\* as an example 1 were constituted, respectively, and the same charge and discharge test as an example 1 was performed.

[0181] Consequently, with all the solid-state lithium secondary batteries in this invention, the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed with all the solid-state lithium secondary batteries constituted for comparison to change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle hardly having been observed.

[0182] Next, the charge-and-discharge cycle behavior at the time of a time change arising was investigated on charge voltage by the same method as an example 1.

[0183] Consequently, to most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle not having been observed, with all the solid-state lithium secondary batteries for comparison, service capacity was lower than the first stage, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was further observed with all the solid-state lithium secondary batteries in this invention.

[0184] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0185] (Example 20) In this example, are used as a positive active material like an example 1. The lithium cobalt oxide expressed with LiCoO<sub>2</sub> as a lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure As matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the

crystal structure, an indium Using the noncrystalline-solid electrolyte expressed with 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–0.63Li<sub>2</sub>S–0.36SiS<sub>2</sub> as a lithium ion conductivity solid electrolyte, the battery was constituted and the property was evaluated. The detail is shown below.

[0186] First, the composition of the unit cell which constitutes a battery for the cross section of the battery in this example in drawing 7 is shown in (Table 2).

[0187]

[Table 2]

| 集合<br>電池 | 素電池(i)     |            |             |             | 素電池(ii)    |            |             |             |
|----------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
|          | 正極<br>(mg) | 負極<br>(mg) | Q1<br>(mAh) | Q2<br>(mAh) | 正極<br>(mg) | 負極<br>(mg) | Q1<br>(mAh) | Q2<br>(mAh) |
| S1       | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        |
| S2       | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        | 150        | 70         | 12.3        | 16.3        |
| S3       | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        | 120        | 50         | 9.9         | 11.7        |
| S4       | 120        | 50         | 9.9         | 11.7        | 120        | 50         | 9.9         | 11.7        |

[0188] 7 and 8 are unit cells (ii) among drawing 7 at the unit-cell (i) row which showed composition in (Table 2). These two unit cells were connected in series by the connector 9, and it put into the cell container 10 made from stainless steel, and sealed with the lid 12 made from stainless steel through the insulating gasket 11, and a battery S1 – S4 were constituted.

[0189] in addition, the amount Q1 of the maximum desorption from which the insertion elimination reaction of the reversible lithium ion to a lithium cobalt oxide occurs in a positive-electrode row in the weight of a negative electrode, and each unit cell in Table 2 inside — namely, (\*\* 8), quantity of electricity corresponding to a reaction and the amount Q2 of insertion of a lithium ion until the potential of an indium changes discontinuously to the insertion elimination reaction of the lithium ion to an indium — that is, (\*\* 3), quantity of electricity corresponding to a reaction was shown collectively

[0190] In the battery S1, the amount Q2 of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of potential is shown in connection with the insertion elimination reaction of a lithium ion changes discontinuously to the amount Q1 of the maximum desorption of the lithium ion from which a unit cell (i) and (ii) start insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide has composition which is smallness, and it has become the battery which fulfills the conditions of this invention. Moreover, also in the battery S2, the unit cell with a small capacity (i) has composition of Q1>Q2 between two unit cells, and it has become the battery which fulfills the conditions of this invention.

[0191] To these batteries, the unit cell with a small capacity (ii) has composition of Q1<Q2, and any unit cell has composition of Q1<Q2, and neither fills the conditions of this invention with battery S4 at a battery S3.

[0192] The following charge-and-discharge cycle examination was performed using these batteries. These cells were charged by the constant current of 250microA. in addition, the charge end voltage of a cell — (1) — when quantity of electricity corresponding to the reaction for which the lithium cobalt oxide in the positive electrode of one of unit cells serves as composition of Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> flowed and a discontinuous change arose in the charging curve at the time of (2) charge, it considered as the voltage which either produced among the conditions of \*\*

[0193] Moreover, the discharge current was also set to 250microA and electric discharge end voltage was set to 4.5V. When the charge-and-discharge cycle examination of these batteries was performed on the above-mentioned charge-and-discharge conditions, at batteries S1 and S2, the remarkable fall of the charge-and-discharge capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed by the battery S3 and S4 to change of the charge-and-discharge behavior accompanying a charge-and-discharge cycle not having been observed.

[0194] The charge-and-discharge cycle behavior at the time of next a time change arising on

charge voltage by the following methods was investigated.

[0195] First, the power supply which generates the voltage which superimposed amplitude 0.1V and alternating voltage with a frequency of 1mHz on the voltage equivalent to the charge end voltage determined as a battery charger in the charge-and-discharge cycle examination by the above-mentioned constant current was used. Each battery was charged with this battery charger for 50 hours, and the charge-and-discharge cycle examination which discharges to 4.5V by the constant current of 250microA was performed after that.

[0196] Consequently, at batteries S1 and S2, most falls of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle had service capacity lower than the first stage in a battery S3 and S4 to not having been observed, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed further.

[0197] According to this invention, it turns out that the battery excellent in the charge-and-discharge cycle property is obtained as mentioned above.

[0198] (Example 21) In this example, the volume change of an electrode active material investigated about the influence affect a charge-and-discharge cycle property. In other examples, although all solid-state lithium secondary batteries were constituted from obturating all the really fabricated solid-state lithium secondary battery pellets in a coin cell case, the property of the cell which enclosed all solid-state lithium secondary battery pellets into lamination material here was investigated.

[0199] All the same solid-state lithium secondary battery pellets as all solid-state lithium secondary battery G of an example 15 were fabricated as a negative-electrode active material, using LiCoO<sub>2</sub> as Li<sub>4</sub> / 3Ti<sub>5</sub> / 3O<sub>4</sub>, and a positive active material. The mesh made from stainless steel which carried out spot welding of the lead made from stainless steel was made to stick to each positive/negative pole of all the fabricated solid-state lithium secondary battery pellets by pressure as a charge collector, and it considered as the electrode terminal. This was enclosed with the film which laminated the polyethylene sheet in the stainless steel foil, and was set to all solid-state lithium secondary battery O.

[0200] For comparison, it continued, and aluminum was used as a negative-electrode active material, LiCoO<sub>2</sub> was used as a positive active material, all the same solid-state lithium secondary battery pellets as all solid-state lithium secondary battery C of an example 2 were fabricated, and all solid-state lithium secondary battery P was constituted like all solid-state lithium secondary battery O.

[0201] Thus, the respectively same charge and discharge test as all solid-state lithium secondary battery G of an example 15 and all solid-state lithium secondary battery C of an example 2 was performed using all the constituted solid-state lithium secondary batteries.

[0202] Consequently, in all solid-state lithium secondary battery P from which change of electric discharge quantity of electricity accompanying a charge-and-discharge cycle constituted all solid-state lithium secondary battery O in this invention to hardly having been observed for comparison, service capacity was small to an early charge capacity, and the fall of the service capacity accompanying a charge-and-discharge cycle was observed.

[0203] As a cause that a good cell property was not acquired by all solid-state lithium secondary battery P, since the case of all solid-state lithium secondary batteries was changed into the laminate film, when it contains in a cell case, the pressure from the case where it had joined the cell pellet becomes a small thing, and it is considered because the junction between the cell components accompanying the volume change of an active material became is easy to be lost.

[0204] According to this invention, it turns out that all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property are obtained as mentioned above.

[0205] in addition, in the example of this invention, as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown Although only all the solid-state lithium secondary batteries that used an indium, aluminum, a lead-indium alloy, a lithium titanic-acid ghost, 2 titanium sulfides, etc. were explained Transition-metals oxides, such as other metals or an alloy, MnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and WO<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, It cannot be overemphasized that the effect that it is the same

when transition-metals sulfides, such as MoS<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, or a multiple oxide is used is acquired. this invention It is not limited to what explained in these examples as matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure is shown.

[0206] moreover, as a lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure used for a positive electrode in the example of this invention Although only the thing using the lithium cobalt oxide, the lithium nickel oxide, and the lithium manganic acid ghost was explained In addition, a lithium ferric acid ghost, a lithium nickel cobalt oxide, a lithium nickel banazin-san ghost, It cannot be overemphasized that the effect that it is the same when the lithium transition-metals oxide which did not explain in the examples of this invention, such as a lithium manganese chromic-acid ghost, is used is acquired. this invention It is not limited to what explained in these examples as a lithium transition-metals oxide which produces the reversible electrochemical insertion elimination reaction of the lithium ion to the lithium ion site in the crystal structure used for a positive electrode.

[0207] In the example of this invention moreover, as a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte Although the lithium ion conductivity noncrystalline-solid electrolyte of 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–0.63Li<sub>2</sub>S–0.36SiS<sub>2</sub> and 0.05Li<sub>2</sub>O–0.57Li<sub>2</sub>S–0.38SiS<sub>2</sub> was explained The thing containing other sulfides which did not explain in the examples, such as that from which each component ratio of these solid electrolytes differed, Li<sub>2</sub>S–GeS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, and Li<sub>2</sub>S–B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> The thing containing other lithium halides, such as LiCl–Li<sub>2</sub>S–SiS<sub>2</sub> and LiBr–Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Moreover, the thing of pseudo-4 yuan systems, such as LiI–Li<sub>2</sub>S–SiS<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and LiI–Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>S–SiS<sub>2</sub> Or the thing which made the oxide the subject, Or Li<sub>3</sub>N It cannot be overemphasized that the same effect is acquired even if it uses the lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte of the crystalline substance which did not explain in the examples, such as Li<sub>1.3</sub>Sc<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Li<sub>0.2</sub>La<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>. this invention is not limited to what explained in these examples as a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte.

[0208] Moreover, although only what constituted two unit cells which are all solid-state lithium secondary batteries in the same cell container at the series connection was explained in the example of this invention In addition, what connected many unit cells further, the thing which has the composition of parallel connection, What connected all the solid-state lithium secondary batteries constituted in the container in series or in parallel, [ two or more ] Or it cannot be overemphasized that the same effect is acquired also in the thing linked to other rechargeable batteries, such as a thing linked to the lithium secondary battery using the organic-solvent electrolyte and a nickel-cadmium battery.

[0209]

[Effect of the Invention] or [ that the amount of insertion of a lithium ion until the potential of the matter in which a discontinuous change of the potential accompanying the insertion elimination reaction of a lithium ion is shown to the amount of the maximum desorption of the lithium ion which causes insertion desorption of the reversible lithium ion of a lithium transition-metals oxide according to this invention changes discontinuously as mentioned above is equal ] – or all the solid-state lithium secondary batteries excellent in the charge-and-discharge cycle property were able to be obtained by considering as the composition which is smallness

[0210] Moreover, according to this invention, the battery excellent in the charge-and-discharge cycle property was able to be obtained by using all the above-mentioned solid-state lithium secondary batteries as a unit cell which has the minimum capacity at least.

[0211] Moreover, according to this invention, the charge-and-discharge cycle property of all solid-state lithium secondary batteries should be excelled by charging these cells that produce a discontinuous voltage change on voltage V<sub>2</sub> from voltage V<sub>1</sub> less than [ voltage V<sub>2</sub> ] to charge quantity of electricity.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] (a) Drawing having shown change of the single electrode potential of the positive electrode explaining the working principle of all the solid-state lithium secondary batteries in this invention, and a negative electrode

(b) Drawing having shown change of the electromotive force of cell explaining the working principle of all the solid-state lithium secondary batteries in this invention

[Drawing 2] (a) Drawing having shown change of the single electrode potential of the positive electrode explaining the working principle of all the solid-state lithium secondary batteries of the example of comparison, and a negative electrode

(b) Drawing having shown change of the electromotive force of cell explaining the working principle of all the solid-state lithium secondary batteries of the example of comparison

[Drawing 3] The cross section of all the solid-state lithium secondary batteries in one example of this invention

[Drawing 4] Drawing having shown the charging curve of all the solid-state lithium secondary batteries in the example of comparison in the one example row of this invention

[Drawing 5] Drawing having shown the charge-and-discharge cycle property of all the solid-state lithium secondary batteries in the example of comparison in the one example row of this invention

[Drawing 6] Drawing having shown the charge-and-discharge cycle property of all the solid-state lithium secondary batteries in the example of comparison in the one example row of this invention

[Drawing 7] The cross section of the battery in one example of this invention

**[Description of Notations]**

1 Positive Electrode

2 Solid Electrolyte Layer

3 Negative Electrode

4 Cell Container

5 Gasket

6 Lid

7 Unit Cell (I)

8 Unit Cell (II)

9 Connector

10 Cell Container

11 Gasket

12 Lid

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

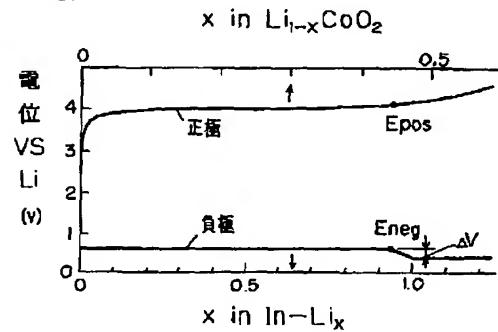
2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

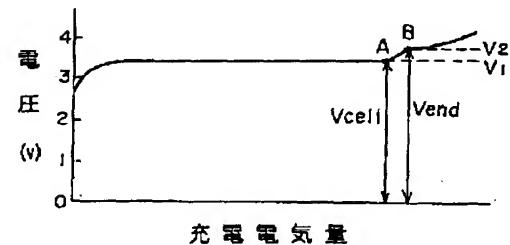
## DRAWINGS

## [Drawing 1]

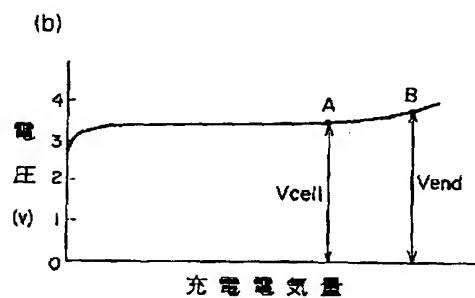
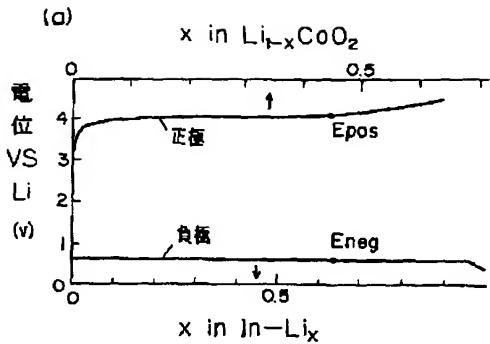
(a)



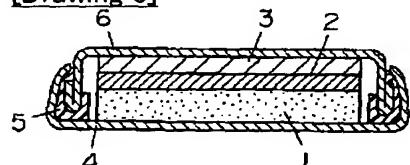
(b)



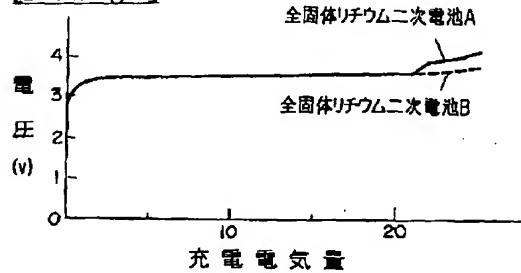
## [Drawing 2]



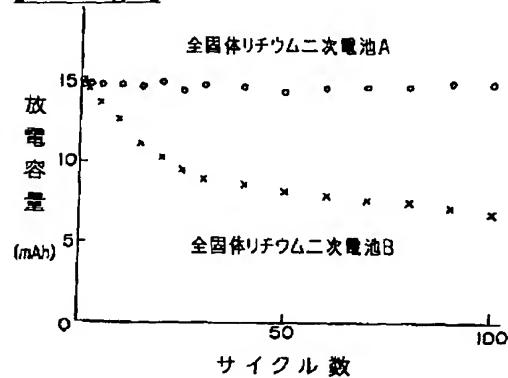
[Drawing 3]



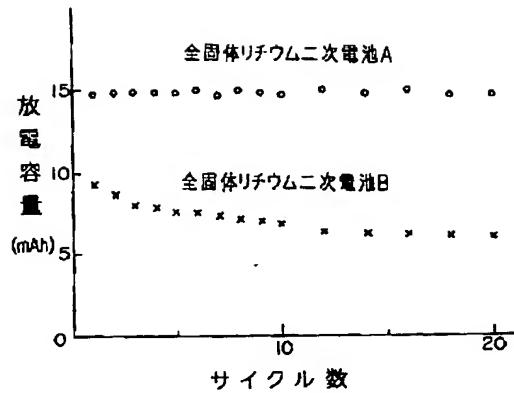
[Drawing 4]



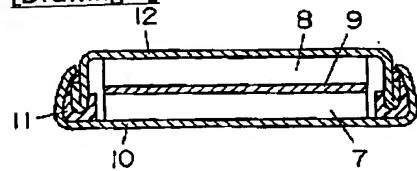
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-144351

(43)公開日 平成10年(1998)5月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 10/40  
4/02  
4/38  
4/58  
10/44

識別記号

F I  
H 01 M 10/40  
4/02  
4/38  
4/58  
10/44

B  
B  
Z  
A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 18 頁)

(21)出願番号

特願平9-227817

(22)出願日

平成9年(1997)8月25日

(31)優先権主張番号

特願平8-242754

(32)優先日

平8(1996)9月13日

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 藤野 信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体リチウム二次電池と集合電池およびその充電方法

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム  
二次電池と集合電池を得る。

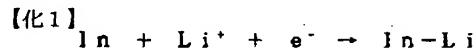
【解決手段】 リチウムイオンの挿入脱離反応に対して  
電位が不連続に変化する負極活性物質を用い、かつリチウ  
ム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離  
を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、負極の  
電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量  
が、等しいか又は小である構成とする。また、この電池  
を用いた集合電池を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン伝導性固体電解質を主体とする電解質層と、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質を含む負極を有する全固体リチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、前記リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、等しいか又は小であることを特徴とする全固体リチウム二次電池。

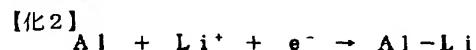
【請求項2】 結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質が、インジウム、アルミニウム、鉛、ビスマス、アンチモン、ガリウム、スズ、銀、ケイ素、亜鉛、カドミウム、砒素、チタンの群より選ばれる少なくとも一種類の金属、あるいはこれらの群より選ばれる金属の合金、あるいはこれらの群より選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムの合金であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項3】 結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質が、インジウムであり、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、



の反応式に対応する量であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項4】 結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質が、アルミニウムであり、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、



の反応式に対応する量であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項5】 結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質が、遷移金属酸化物、リチウム遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物の群より選ばれることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項6】 遷移金属酸化物あるいはリチウム遷移金

属酸化物の遷移金属元素が、チタン、マンガン、タングステン、バナジウムの群より選ばれる少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項5記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項7】 遷移金属硫化物あるいはリチウム遷移金属硫化物の遷移金属元素が、チタン、モリブデン、ニオブ、タングステン、バナジウムの群より選ばれる少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求項5記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項8】 リチウム遷移金属酸化物の遷移金属元素が、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄の群より選ばれる少なくとも一種類の元素であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項9】 リチウムイオン伝導性固体電解質が、無機化合物であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項10】 無機化合物が、硫化物を主体とする非晶質であることを特徴とする請求項9記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項11】 無機化合物が、硫化リチウムおよび硫化ケイ素を主体とする物質より合成されるものであることを特徴とする請求項9記載の全固体リチウム二次電池。

【請求項12】 電気的に接続された複数の素電池より構成された集合電池が、その一部に複数の素電池が直列に接続された構造を有しており、前記直列に接続された複数個の素電池のうち少なくとも最小の容量を有する素電池が、請求項1～請求項11のいずれかに記載の全固体リチウム二次電池であることを特徴とする集合電池。

【請求項13】 複数個の素電池が、気密性を有する同一の電池容器内に収納されたことを特徴とする請求項12記載の集合電池。

【請求項14】 充電電気量に対して、電圧  $V_1$  から電圧  $V_2$  への不連続な電圧変化を生じる請求項1～請求項13のいずれかに記載の電池を、電圧  $V_2$  以下で充電することを特徴とする請求項1～請求項13のいずれかに記載の電池の充電方法。

【請求項15】 電解質として硫化物を主体とする非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を用い、電極活物質として  $Li^{4/3}Ti^{5/3}O_4$  を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた、全固体リチウム二次電池、集合電池、ならびにこれらの充電方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源とし

て電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが原子量が小さく、かつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として盛んに研究が行われ、現在ではポータブル機器の電源をはじめとして広範囲に用いられるに至っている。

【0003】また一方、リチウム電池の汎用化につれて、含有活物質量の増加による内部エネルギーの増加と、さらに電解質に用いられる可燃性物質である有機溶媒の含有量の増加により、電池の安全性に対する関心が近年クローズアップされてきた。リチウム電池の安全性を確保するための方法としては、有機溶媒電解質に代えて不燃性の物質である固体電解質を用いることが極めて有効であり、高い安全性を備えた全固体リチウム電池の開発が望まれている。

【0004】さらに、電池を高電圧化するためには、リチウム電池の正極活物質として、例えばリチウムコバルト酸化物 ( $Li_{1-x}CoO_2$ ) などが用いられる。この物質は、高温安定相である  $LiCoO_2$  からリチウムイオンを脱離することで得られる準安定相である。  $LiCoO_2$  は、酸素、リチウム、コバルトの各々の三角格子が  $O-Li-O-Co-O-Li-O$  の順で積み重なった構造を有しており、リチウムイオンは  $CoO_2$  の層間に存在する。この層間にリチウムイオンが可逆的に挿入脱離することにより、リチウム電池の電極材料として作用する。

【0005】 $LiCoO_2$  中でのリチウムイオンは、 $CoO_2$  層中のアニオン性を帯びた酸素原子との静電引力により  $CoO_2$  層間をお互いに引きつける役割を担っている。 $LiCoO_2$  からリチウムイオンを脱離すると、 $O-Li-O$  構造中の  $Li$  が存在しなくなることにより、 $CoO_2$  層内の酸素原子間の静電的反発力が増大し、層間に伸びが生じる。その結果、リチウム電池の充放電時には、リチウムイオンの挿入脱離反応により、結晶格子の伸び縮みが生じることになる。

【0006】電解質として固体電解質を用いた全固体電池における電極活物質と電解質の界面は、固体／固体界面であり、従来の液体電解質における固体／液体界面に比べて電極活物質と電解質の接触面積、すなわち電気化学反応界面を大きくすることが困難な傾向にある。さらに、先に述べたリチウムコバルト酸化物など充放電により体積変化が生じる物質を電極活物質として用いた場合には、固体電解質とこのような電極活物質間の接合状態を一定に保つことは困難である。その結果、電池の作動中にはその接合状態は常に変化するものとなり、その接合状態の変化により電極反応の過電圧も変化する。

【0007】電池の充電法としては、定電流充電法あるいは定電圧充電法などがあるが、定電流充電法の場合には、電池の端子電圧がある一定値に達したときに充電を終了するため、いずれの充電法を用いた場合にも電池の

充電電圧を設定する必要がある。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記で説明を行ったように、全固体電池の電極中では、反応の過電圧が常に変化しているため、充電時の電池の端子電圧を一定に保った場合にも充電終了時の電極の電位は一定していない。すなわち、一定電圧で充電しているにも関わらず例えば反応過電圧が減少した場合には、電池は深く充電されることになる。

【0009】 $LiCoO_2$  は、リチウムイオンを脱離し、 $Li_{1-x}CoO_2$  の組成となることで、リチウム電極基準で 4 V 以上の高い平衡電位を示すが、同時に先に述べた酸素原子間の反発力により結晶構造に不安定性が生じる。そのため、この物質を電極活物質として用いた電池を安定に作動させるためには、リチウムイオンの挿入脱離量を可逆的な範囲にとどめる必要がある。それに反して、リチウムイオンの脱離量があまりにも大きなものとなると結晶構造が変化し、リチウムイオンの可逆的な挿入脱離反応が生じなくなる。そのため、この物質を正極活物質として用いた全固体リチウム二次電池の充放電サイクルにおいて、先に述べたような過電圧に変化が生じ、電池が深く充電された際には、リチウムイオンの可逆的な挿入脱離量を超えるリチウムイオンの脱離反応が生じ、結晶層間へのリチウムイオンの挿入脱離反応が円滑に進まなくなる。その結果、電池の充放電サイクルにともない電池容量の低下などが生じ、電池の充放電サイクル寿命が短いものとなる課題を有していた。

【0010】また、上記の電池が深く充電される現象は、充電器の充電制御のばらつきあるいは充電電圧の時間的な変動などによっても生じる。したがって、電池のサイクル寿命を長いものとするためには、精密な充電制御を行う必要があり、安価な充電器を用いた充電は困難であり、充電器が高価なものとなる課題を有していた。

【0011】以上、正極活物質として  $Li_xCoO_2$  を用いた場合について説明を行ったが、4 V を超える平衡電位を示すリチウム電池用の正極活物質としては、 $Li_{1-x}NiO_2$ 、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$  などが挙げられるが、これらの材料も同様に準安定な構造をとることにより 4 V を超える平衡電位を示すことから、これらを正極活物質として用いた全固体リチウム二次電池においても、 $Li_{1-x}CoO_2$  を正極活物質として用いた場合と同様の課題が生じる。

【0012】また、上記課題以外にも、充放電に伴う電極活物質の体積変化は、全固体電池のサイクル特性に大きな影響を与える。全固体電池は固体粒子により構成されているが、これら固体粒子は粒子を凝縮する方向に力が働いていない場合、膨張・収縮などの変位に対して塑性的となる。そのため、加圧状態にない全固体電池では、充放電に伴う電極活物質の膨張・収縮により電極活物質とその周囲の固体粒子間に空隙が生じてしまう。そ

の結果、充放電を繰り返すことで電気化学反応面積が減少したり、電極活物質の集電性が低下するなどの原因により、電池性能が低下するおそれがあった。

【0013】本発明は、上記の課題を解決し、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池と集合電池、およびその充電方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオン伝導性固体電解質を主体とする電解質層と、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質を含む負極を有する全固体リチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、前記リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、等しいか又は小である構成とする。

【0015】さらに、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として、インジウム、アルミニウム、鉛、ビスマス、アンチモン、ガリウム、スズ、銀、ケイ素、亜鉛、カドミウム、砒素、チタンの群より選ばれる少なくとも一種類の金属、あるいはこれらの群より選ばれる金属の合金、あるいはこれらの群より選ばれる少なくとも一種類の金属とリチウムの合金を用いる。

【0016】さらに、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質としてインジウムを用い、かつリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、

【0017】

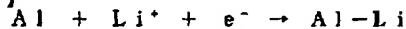
【化3】



【0018】の反応式に対応する量として全固体リチウム二次電池を構成する。また、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質としてアルミニウムを用い、かつリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、

【0019】

【化4】



【0020】の反応式に対応する量として全固体リチウム二次電池を構成する。

【0021】また、さらにリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として、遷移金属酸化物、リチウム遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物の群より選ばれるものを用いる。

【0022】さらに、前記遷移金属酸化物あるいはリチウム遷移金属酸化物の遷移金属元素として、チタン、マンガン、タンクス滕、バナジウムの群より選ばれる少なくとも一種の元素を用いる。

【0023】また、前記遷移金属硫化物あるいはリチウム遷移金属硫化物の遷移金属元素として、チタン、モリブデン、ニオブ、タンクス滕、バナジウムの群より選ばれる少なくとも一種の元素を用いる。

【0024】また、正極に用いられるリチウム遷移金属酸化物の遷移金属元素として、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄の群より選ばれる少なくとも一種類の元素を用いる。

【0025】また、リチウムイオン伝導性固体電解質として、無機化合物であるものを用いる。

【0026】さらに、前記無機化合物が、硫化物を主体とする非晶質のものを用いる。さらに、前記無機化合物として、硫化リチウム、硫化ケイ素を主体とする物質より合成されるものを用いる。

【0027】また本発明は、一部に複数の素電池が直列に接続された構造を有する集合電池の、直列に接続された複数個の素電池のうち少なくとも最小の容量を有する素電池として、以上に記載の全固体リチウム二次電池を用いる。

【0028】さらに、複数の素電池を、気密性を有する同一の電池容器内に収納することで集合電池を構成する。

【0029】また本発明は、充電電気量に対して、電圧  $V_1$  から電圧  $V_2$  への不連続な電圧変化を生じるこれらの電池を、電圧  $V_2$  以下で充電する。

【0030】また、電解質として硫化物を主体とする非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を用い、電極活物質として  $Li^{4/3}Ti^{5/3}O_4$  を用いる。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物、負極としてインジウム-リチウム合金を用いた全固体リチウム二次電池を例に採り説明を行う。

【0032】リチウムイオン伝導性の固体電解質と、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物 ( $LiCoO_2$ )、負極としてインジウムを用い全固体リチウム二次電池を構成すると、その充電時において、正極では (化5) で表される反応、負極では (化6) で表される反応が生じる。すなわち、正極ではリチウムコバルト酸化物からのリチウムイオンの脱離反応が生じ、一方負極では正極から脱離したリチウムイオンによりインジウム

—リチウム合金が形成される。

【0033】



【0034】

【化6】



【0035】ここで、リチウムコバルト酸化物への可逆的な挿入脱離反応が生じる範囲は、 $x \leq 0.5$ の範囲であり、インジウム—リチウム合金の電位は、 $x = 1.0$ 付近で約0.6Vから約0.4Vへ不連続に変化する。

【0036】図1(a)は、負極活性物質であるインジウムに対してモル比で2.1倍のリチウムコバルト酸化物を正極活性物質として用いて構成した全固体リチウム二次電池の、充電における正極、負極の単極電位の変化を示した図である。また、電池の起電力の変化を図1(b)に示した。リチウムコバルト酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量は、 $Li_{0.5}CoO_2$ の組成となる量であり、一方インジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は $In-Li_x$ の組成となる量である。したがって、この全固体リチウム二次電池においては、リチウムコバルト酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、インジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量がほぼ等しく若干小である構成となっている。

【0037】これに対して、負極であるインジウムに対してモル比で1.4倍のリチウムコバルト酸化物を正極活性物質として用いて構成した全固体リチウム二次電池の、充電における正極、負極の単極電位の変化を図2(a)に、電池の起電力の変化を図2(b)に示した。この全固体リチウム二次電池においては、リチウムコバルト酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、インジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が大となる構成となっている。

【0038】これらの構成の全固体リチウム二次電池において、リチウムコバルト酸化物が $Li_{0.5}CoO_2$ の組成となるまでが最大の電池容量であるため、電池を図1あるいは図2におけるA点まで完全充電するためには、電池の完全充電時の正極電位( $E_{pos}$ )と負極電位( $E_{neg}$ )の差( $E_{pos}-E_{neg}$ )に対応する電圧( $V_{cell}$ )の電圧で充電すればよいことになる。しかしながら実際には、充電時の電池には、内部抵抗に起因する直流分極成分や電極反応などに起因する過電圧( $\eta$ )が生じているため、 $V_{cell}$ の電圧で充電した際には最大の電池容量までは充電されない。そのため、電池を充分に充電するためには、 $V_{cell}$ よりも高い電圧( $V_{end}$ )で充電する必要がある。

【0039】しかしながら、 $\eta$ の値は一定ではなく、つぎのように電池の充電にともない減少する傾向にある。

【化5】

【0040】例えば定電圧で充電した場合、充電末期には充電電流の減衰にともない $\eta$ は小さくなる。

【0041】また特に、電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた場合には、つぎのような機構によっても電池の充電にともない $\eta$ が減少する。充電時の正極においては、先に述べたようにリチウムコバルト酸化物の層間距離が伸び、正極の体積は膨張する。それに対して、負極においても金属インジウムがインジウム—リチウム合金となることにより、体積膨張が生じる。その結果、電池素子には圧力が加わった状態となり、電池を構成する固体粒子間の接合状態が向上するとともに、電池素子内に存在した空隙の体積が減少する。その結果、電池の内部抵抗が低下し、 $\eta$ も減少する。

【0042】ここでは、 $\eta$ が極端に小さなものとなった場合、すなわち $\eta \rightarrow 0$ となった場合について説明を続ける。

【0043】充電電圧を $V_{end}$ とした充電末期に $\eta \rightarrow 0$ となると、正極電位と負極電位の差、すなわち $E_{pos}-E_{neg}$ の値が $V_{end}$ に近づく。その結果、図2においては本来A点まで充電するべきものが、B点まで電池が深く充電されることになる。この例の場合リチウムコバルト酸化物からリチウムイオンが、最大で $Li_{0.4}CoO_2$ の組成まで脱離する。その結果、リチウムコバルト酸化物でのリチウムイオンの挿入脱離反応の可逆性が損なわれ、充放電サイクル特性の低下が生じる。

【0044】これに対して、本発明による図1の構成とした場合、 $V_{end}-V_{cell}$ の値がインジウムの電位の不連続な変化量( $\Delta V$ )よりも小さければ、 $\eta \rightarrow 0$ となった場合も電池は図中のB点までしか充電されず、 $V_{end}$ の電圧で充電した際にもリチウムコバルト酸化物からのリチウムイオンの脱離量は、可逆的な挿入脱離を生じる範囲に留まる。

【0045】また、このような電池構成とした場合、充電器の精度が低く、充電電圧に変動が生じた際にも、その変動が $\Delta V$ 以下である場合には、同様にリチウムコバルト酸化物からのリチウムイオンの脱離量は、可逆的な挿入脱離を生じる範囲に留まり、電池特性の低下は生じない。

【0046】以上の作用により、リチウムイオン伝導性固体電解質を主体とする電解質層と、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物を含む正極と、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質を含む負極を有する全固体リチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大

脱離量に対して、前記リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、等しいか又は小とすることで、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることができる。

【0047】また、上記の構成とした電池は、図1(b)で示したように充電電気量に対して電池電圧がV<sub>1</sub>からV<sub>2</sub>への不連続な変化を示す。したがって、この電池においては充電電圧をV<sub>2</sub>以下とすることが望ましい。

【0048】また、上記の深い充電により充放電サイクル特性が損なわれる現象は、電解質として有機電解質を用いたリチウム二次電池においても生じるが、下記の理由により、電解質として固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池において顕著に現れる。

【0049】深い充電により充放電サイクル特性が損なわれる機構は、すでに述べたようにLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>からリチウムイオンを脱離すると、O-Li-O構造中のLi<sup>+</sup>が存在しなくなることにより、CoO<sub>2</sub>層内の酸素原子間の静電的反発力が増大し、結晶構造に不安定性が増加することによる。しかしながら有機溶媒を用いた電解質中においては、CoO<sub>2</sub>層間に有機溶媒分子も同時に挿入した状態となっているため、CoO<sub>2</sub>層間よりリチウムイオンが脱離した際も、有機溶媒分子が層間に存在している。この有機溶媒分子とCoO<sub>2</sub>層内の酸素原子との間にも静電的な相互作用が生じ、有機溶媒分子に四重極モーメントが生じる。その結果、酸素原子間の静電的反発力は減少し、結晶構造の不安定性が減じられる。それに対して、全固体リチウム二次電池中においては、このような相互作用が生じないため、結晶の不安定性は有機電解質を用いた場合に比べ大きく、そのため、深い充電により充放電サイクル特性が損なわれやすい。

【0050】以上の理由により、本発明の効果は、電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池において顕著なものとなる。

【0051】また、リチウムイオン伝導性固体電解質は、無機化合物よりなるものと有機高分子化合物を主体とするものに大別される。有機高分子化合物を主体とするものは、可塑剤として有機溶媒を含有しており、この有機溶媒分子が上記の結晶の不安定性を減じることに寄与する。したがって、リチウムイオン伝導性固体電解質としては、無機化合物のものを用いた全固体リチウム二次電池において、本発明の効果は特に顕著なものとなる。

【0052】さらに、無機化合物よりなるリチウムイオン伝導性固体電解質としては、高いイオン伝導性を持つものを用いることで、全固体リチウム二次電池の作動電流特性を優れたものにすることができる。そのため、無機化合物よりなるリチウムイオン伝導性固体電解質としては、高いイオン伝導性を示すものとして硫化物を主体

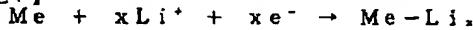
とする非晶質のものが特に好ましく用いられる。これらは、ガラス形成能を持つ硫化物と可動イオンであるリチウムイオンをガラス構造中に生成するための硫化リチウムの混合物を、高温で溶融させ急冷することで得られるが、中でも硫化リチウム、硫化ケイ素を主体とする物質より合成されるものは、合成時における各成分の蒸気圧が低いものであり、成分の蒸散を抑えるために出発物質を密封する必要がなく、大量合成に適することから特に好ましい。

【0053】上記では、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質として、インジウムあるいはインジウム-リチウム合金を例に採り説明を行ったが、その他このような作用を示す物質としては、以下の物質が挙げられる。

【0054】まず、金属元素について説明する。元素記号Meで表される金属中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入反応を一般的に(化7)で表すと、Meがアルミニウムの場合、x=1.0付近で電位は0.35Vから0V付近への不連続な変化を生じる。このことより、上記で説明を行ったインジウムに代えて、アルミニウムを用いた場合も同様の効果を得ることができる。

【0055】

【化7】



【0056】他のMeとしては、鉛の場合にはx=2.0において、ビスマスの場合にもx=2.0、アンチモンの場合にはx=2.5、ガリウムの場合にはx=1.0、スズの場合にもx=1.0で、不連続な電位の変化を生じる。また、銀、ケイ素、亜鉛、カドミウム、砒素、チタンなどもリチウムイオンの挿入反応により不連続な電位の変化を生じることから、これらの物質を用いた場合も同様の効果を得ることができる。

【0057】また、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない、複数の電位の不連続な変化を示す物質の場合は、請求項1に記載の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量として、いずれの電位の不連続な変化を生じる挿入量を用いてもよい。

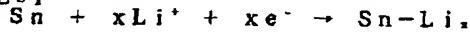
【0058】例えば、(化7)においてMeがスズの場合には、x=1.0の他に、x=2.3、2.5、2.6、3.5、4.4などでも不連続な電位の変化を生じる。したがって、正極活性物質にLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、負極活性物質にスズを用いた全固体リチウム二次電池の構成としては、正極で(化8)で表される反応が生じるのに対応するリチウムの脱離量に対して、負極で(化9)においてx=1.0とした場合の反応が生じるのに対応するリチウムの挿入量が、等しい又は小なる構成とすることで、同様の効果が得られるのみならず、負極で(化8)においてX=2.3、2.5、2.6、3.5、4.4とし

た場合の反応が生じるのに対応するリチウムの挿入量が、等しい又は小なる構成とすることでも同様の効果を得ることができる。



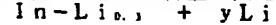
【0060】

【化9】



【0061】また、インジウム、アルミニウム、鉛、ビスマス、アンチモン、ガリウム、スズ、銀、ケイ素、亜鉛、カドミウム、砒素、チタンより選ばれる複数種の金属元素よりなる合金の場合にも、一般的にリチウムイオンの挿入脱離反応にともない、複数の電位の不連続な変化を示す。このような物質を負極活物質として用いた場合にも、同様に請求項1に記載の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量として、いずれの電位の不連続な変化を生じる挿入量を用いてもよい。

【0062】また、上記の純金属、あるいは合金に代え、



【0065】以上のような結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す金属あるいは金属とリチウムの合金の中でも、金属元素としてインジウムを用いた場合、物質中のリチウムイオンの拡散速度が大きなものとなり、大電流で作動可能な全固体リチウム二次電池を構成することができる。そのため、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す金属あるいは金属とリチウムの合金としては、インジウムあるいはインジウムリチウム合金が好ましく用いられる。

【0066】また、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す金属あるいは金属とリチウムの合金の中でも、金属元素としてアルミニウムを用いた場合、アルミニウムが軽い元素であることからエネルギー密度の高い全固体リチウム二次電池を構成することができる。

そのため、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す金属あるいは金属とリチウムの合金としては、



【0070】



【0071】このようなリチウムイオンの挿入反応にともなう不連続な電位変化を生じる遷移金属酸化物あるいはリチウム遷移金属酸化物としては、 $TiO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $WO_2$ 、 $V_2O_5$ あるいは $Li_xTiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xWO_3$ 、 $Li_xWO_2$ 、 $Li_xV_2O_5$ なども挙げることができ、これらを用いた場合も同様の効果を得ることができる。

【0072】また、遷移金属硫化物あるいはリチウム遷移金属硫化物としては、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbS_2$ 、

【0059】

【化8】

て、これらの金属あるいは合金とリチウムとの合金を用いてもよい。

【0063】但し、例えば先に述べた、正極活物質として $LiCoO_2$ 、負極活物質としてインジウムを用いた全固体リチウム二次電池の金属インジウムに代えて $In-Li_{1-x}$ で表されるインジウムリチウム合金を用いた場合を例に探ると、(化6)に代わって(化10)で表される $y$ に対応する量、即ち $y=0.9$ に対応する量が電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量となる。

【0064】

【化10】



アルミニウムあるいはアルミニウムリチウム合金が好ましく用いられる。

【0067】つぎに、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質として、遷移金属酸化物、リチウム遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム遷移金属硫化物について説明を行う。

【0068】これらの物質中で、例えばスピネル型構造を有するリチウムチタン酸化物( $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ )は、リチウムイオン伝導性の電解質中で(化11)で表される電気化学的なリチウムイオンの挿入反応を生じ、その電位は $x=1.0$ で不連続な変化を生じる。そのため、上記のインジウムなどに代えて $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ を用いた場合も同様の効果を得ることができる。また、同じくリチウムチタン酸化物として、 $LiTi_2O_4$ も(化12)において、 $x=1.0$ で電位の不連続な変化を生じる。

【0069】

【化11】



【化12】



$WS_2$ 、 $FeMo_6S_8$ 、 $V_2S_5$ あるいは $Li_xTi_2S_2$ 、 $Li_xMoS_2$ 、 $Li_xNbS_2$ 、 $Li_xWS_2$ 、 $Li_xMo_6S_8$ 、 $Li_xV_2S_5$ なども、リチウムイオンの挿入反応にともなう不連続な電位変化を示し、同様に用いることができる。

【0073】また、以上で述べたリチウム遷移金属化合物のリチウムイオンの脱離にともなう構造不安定性が原因となる電池のサイクル特性に関する問題は、電池を直列に積層した集合電池において、特に大きな問題とな

る。それに対して、集合電池の直列に接続された複数個の素電池のうち少なくとも最小の容量を有する素電池として、以上に記載の全固体リチウム二次電池を用いることで、充電末期には集合電池の電圧が不連続に変化するため、素電池を優れたサイクル性能を示す充電深度に保つことが容易となる。そのため、本発明は集合電池において特にその効果を発揮する。

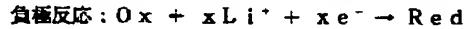
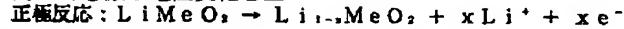
【0074】さらに、上記の全固体リチウム二次電池は共通電解質効果がないため、複数の素電池を、同一の気密性の電池容器内に収納することが可能であり、この構成とすることで電池ケースを簡単な構造とすることができます、安価な集合電池を構成することができる。

【0075】また、前述のような集合電池においても、充電電気量に対して、端子電圧は不連続な変化を示し、電圧V<sub>1</sub>から電圧V<sub>2</sub>への不連続な電圧変化を生じる集合電池においては、電圧V<sub>2</sub>以下で充電することができる。

【0076】なお、本明細書中において、電位とは、平衡電位のみを意味するものではなく、2相混合状態における混成電位などでもよい。

【0077】また、電位の不連続な変化とは、例えば

(化6)においてxの変化に対して急激な電位変化を生



【0080】これに対してdE<sub>n</sub>(x)/dxがこれら

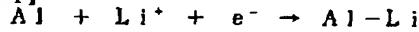
の関係を満たす値よりも小さな場合には、過電圧の変化、あるいは充電電圧の変動により電池が深く充電された状態となりやすく、充放電特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることが困難となる。

【0081】なお、(化13)におけるO<sub>x</sub>は、In-Li<sub>x</sub>、Al-Li<sub>x</sub>合金などの場合には、In、Alなどの母相の金属、遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物などの場合には、(化13)に記載の形式電価が変化する遷移金属原子を1個含む組成式である。すなわち、具体的にはTi<sup>4+</sup>Si<sub>2</sub>、Li<sub>[1/3 2/3]</sub>Ti<sup>4+</sup>O<sub>4</sub>などの組成式であり、これら組成式には形式電価の変化する遷移金属元素のみに価数を書き表してある。

【0082】また、電極活物質の体積変化が、固体電池のサイクル特性に大きな影響を与えることを指摘した。例えば、AlとLi<sup>+</sup>との電気化学反応によりアルミニウム-リチウム合金が形成される反応(化14)において、Al、Al-Liともに結晶構造は立方晶であり、その格子定数はそれぞれ4.049Å、6.373Åである。その結果、AlがLiを吸収し、Al-Li合金となることで、電極活物質の体積は約3.9倍にも膨張する。

【0083】

【化14】



じることを示している。例えば、(化6)におけるIn-Li<sub>x</sub>の電位をEとすると、xの変化に対するEの変化率(dE/dx)がピークを示すことを意味しており、厳密な数学的意味での不連続性、すなわちdE/dxが発散する場合のみを示すものではない。

【0078】また、上記の急激な電位変化としては、下記に示すような変化が好ましい。全固体リチウム二次電池中で、正極活物質として用いられる結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物と、負極に用いられるリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質が(化13)で表される電気化学反応を生じる場合、正極電位(E<sub>p</sub>(x))の変化率dE<sub>p</sub>(x)/dxと負極電位(dE<sub>n</sub>(x))の変化率dE<sub>n</sub>(x)/dxの間に、不連続な電位変化を示す組成x=x<sub>0</sub>において、少なくともdE<sub>n</sub>(x<sub>0</sub>)/dx > dE<sub>p</sub>(x<sub>0</sub>)/dxなる関係が成立することであり、さらに好ましくはdE<sub>n</sub>(x<sub>0</sub>)/dx > 5Vの範囲である。

【0079】

【化13】

【0084】このような大きな体積変化を生じる電極活物質がある一方、Li<sup>+</sup>との電気化学反応にともなう体積変化が極めて小さい活物質として、スピネル構造を有するLi<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>が報告されている。Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>を電極活物質に用いて固体電池を構成した場合、先に指摘したような体積変化による影響がほとんど生じないことから、さらに優れたサイクル特性を有する固体電池が構成できることが期待される。

【0085】このLi<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>を電極活物質に用いた固体電池として、固体電解質にLi<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub>を用いたものが提案されている(T. Brousse, P. Eragnaud, R. Marchand and D. M. Schleich, Extended Abstracts of 8th International Meeting on Lithium Batteries, 324 (1996) Nagoya, 以降引例1と記す)。しかし、Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub>は遷移金属原子を含有する固体電解質であるため、電気化学的に還元されやすいという課題を有する。例えば、充電時に固体電解質が還元されてしまい、引例1中のFig. 1に示されたように、充電電気量に対して放電電気量が小さくなるなどの問題を有している。

【0086】このように、Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>を電極活物質とし用いた場合でも、固体電解質の選択によっては

充放電効率が悪く、電池特性も不安定になってしまう問題があった。

【0087】これに対し、硫化物を主体とする非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質は、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ の還元電位付近においても電気化学的に安定であるため、この固体電解質と組み合わせることにより初めて $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ が高い充放電効率を示し、その結果優れたサイクル特性を有する固体電池を構成することが可能となる。

#### 【0088】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明するが、以下の操作はすべて乾燥アルゴン雰囲気下で行った。

【0089】(実施例1) 正極活物質として用いられる、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物として $LiCoO_2$ で表されるリチウムコバルト酸化物を、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質としてインジウムを、リチウムイオン伝導性固体電解質として $0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$ で表される非晶質固体電解質を用いて、全固体リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を示す。

【0090】まず、下記の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。硫化リチウムと硫化ケイ素、リン酸リチウムをモル比で63:36:1の割合で秤量混合した。この混合物をグラッシャーカーボン製坩堝に充填し、アルゴンガス気流中で1000°Cで2時間溶融した。その後、溶融物を双ローラーで急冷することにより、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0091】つぎに、 $LiCoO_2$ は、酸化コバルト( $Co_3O_4$ )と炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )を、 $Co/Li=1$ の比となるよう秤量、混合し、大気中900°Cで焼成することにより合成した。

【0092】このようにして得たリチウムイオン伝導性固体電解質、正極活物質、さらには金属インジウムの箔を用いて、下記の方法で全固体リチウム二次電池を構成した。

【0093】本実施例における全固体リチウム二次電池Aの断面図を図3に示す。図3において、1は正極であり、上記で得た $LiCoO_2$ と粉碎した固体電解質を重量比で6:4の比で混合した正極材料を300mg秤量したものを用いた。2はリチウムイオン伝導性の固体電解質層であり、負極である重量95mgの金属インジウム箔3と一緒に加圧成型した。この一体に成型したペレットをステンレス製の電池容器4に入れ、絶縁性ガスケット5を介しステンレス製の蓋6により密封した。

【0094】この全固体リチウム二次電池Aにおいて、リチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの

挿入脱離反応が起こる最大脱離量は、(化8)の反応に対応する24.6mA hであり、それに対して、インジウムへのリチウムイオンの挿入脱離反応に対してインジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は、(化3)の反応に対応する22.2mA hである。したがって、この電池は、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、小である構成となっている。

【0095】つづいて比較のために、インジウム箔の重量を190mgとした以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池Bを構成した。この電池においては、インジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が44.4mA hであり、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、大である構成となっている。

【0096】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を、 $500\mu A$ の電流値で充電した。図4は、これら電池の第1回目の充電曲線である。但し、全固体リチウム二次電池Aについては、充電曲線が不連続な変化を生じた3.85Vを充電の終止電圧とした。それに対して、全固体リチウム二次電池Bについては、24.6mA hを充電した際の端子電圧を充電の終止電圧とした。

【0097】このようにして充電の終止電圧を決定し、さらに放電の終止電圧を2.0Vとし、充放電電流 $500\mu A$ の充放電サイクル試験を行った。その結果得られた、各サイクルにおける放電電気量を図5に示す。

【0098】本発明における全固体リチウム二次電池Aでは、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかったのに対し、比較のために構成した全固体リチウム二次電池Bでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0099】つぎに、以下の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0100】まず、充電器としては、3.75Vの直流電圧に、振幅0.1V、周波数1mHzの交流電圧を重畠した電圧を発生する電源を用いた。各々の全固体リチウム二次電池を、この充電器で50時間充電し、その後、 $500\mu A$ の定電流で2.0Vまで放電する充放電サイクル試験を行い、各サイクルにおける放電容量を記録した。その結果を図6に示す。

【0101】全固体リチウム二次電池Aでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、全固体リチウム二次電池Bでは、初

期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0102】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0103】(実施例2)結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として実施例1で用いたインジウムに代えて、アルミニウムを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を示す。

【0104】リチウムイオン伝導性固体電解質、リチウムコバルト酸化物は、実施例1と同様の方法で合成、混合、秤量し、全固体リチウム二次電池の正極とした。

【0105】負極材料としては、固体電解質粉末と、金属アルミニウム粉末を重量比で1:5の比率で混合したものを用いた。この負極材料を25mg秤量し、全固体リチウム二次電池の負極とした。

【0106】このようにして得た正極、負極を用い、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池Cを構成した。この全固体リチウム二次電池において、リチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量は、実施例1と同様に24.6mA hであり、それに対して、アルミニウムへのリチウムイオンの挿入脱離反応においてアルミニウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は、(化4)の反応に対応する20.7mA hである。したがって、この電池は、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、小である構成となっている。

【0107】つづいて比較のために、負極の重量を50mgとした以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池Dを構成した。この電池においては、アルミニウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が41.4mA hであり、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、大である構成となっている。

【0108】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行つ

た。但し、本発明による全固体リチウム二次電池Cについては、充電曲線が不連続な変化を生じた電圧を充電の終止電圧とし、それに対して、比較のための全固体リチウム二次電池Dについては、24.6mA hを充電した際の端子電圧を充電の終止電圧とした。

【0109】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池Cでは、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかったのに対し、比較のために構成した全固体リチウム二次電池Dでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0110】つぎに、充電器の直流電圧値を4.05Vとした以外は、実施例1と同様の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0111】その結果、全固体リチウム二次電池Cでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、全固体リチウム二次電池Dでは、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0112】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0113】(実施例3～実施例13)結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として実施例2で用いたアルミニウムに代えて、(表1)に示す物質を用いた以外は実施例2と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を構成し、実施例2と同様に定電流法による充放電サイクル挙動ならびに充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。なお、負極はこれら金属あるいは合金と固体電解質粉末を重量比で5:1に混合したものを用い、(表1)に記載の重量に秤量して用いた。なお、(表1)中には各電池においてリチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量Q1、各負極へのリチウムイオンの挿入脱離反応に対して負極の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量Q2を示した。これらの電池はQ2がQ1より、小である構成となっている。

【0114】その結果、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はなく、本発明によると充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0115】

【表1】

|       | 負極活物質  | 負極重量(mg) | Q1(mAh) | Q2(mAh) |
|-------|--|----------|---------|---------|
| 実施例3  | 鉛  | 100      | 24.6    | 21.6    |
| 実施例4  | ビスマス   | 100      | 24.6    | 21.3    |
| 実施例5  | アンチモン  | 40       | 24.6    | 18.8    |
| 実施例6  | ガリウム-リチウム合金<br>Ga <sub>1.5</sub> -Li <sub>0.21</sub> | 60       | 24.6    | 18.8    |
| 実施例7  | スズ   | 45       | 24.6    | 21.2    |
| 実施例8  | 銀  | 50       | 24.6    | 20.7    |
| 実施例9  | ケイ素  | 5        | 24.6    | 15.9    |
| 実施例10 | 亜鉛   | 60       | 24.6    | 20.5    |
| 実施例11 | カドミウム  | 100      | 24.6    | 19.9    |
| 実施例12 | 砒素   | 20       | 24.6    | 17.9    |
| 実施例13 | チタン  | 40       | 24.6    | 18.7    |

【0116】(実施例14)結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として実施例1で用いたインジウムに代えて、鉛-インジウム合金を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を示す。

【0117】鉛-インジウム合金は、金属鉛と金属インジウムをモル比で1:1に混合したものをアルゴン気流中、800°Cで溶融させることによりPb-Inの組成のものを得た。

【0118】リチウムイオン伝導性固体電解質、リチウムコバルト酸化物は、実施例1と同様の方法で合成、混合、秤量し、全固体リチウム二次電池の正極とした。



【0124】の反応に対応する20.18mAhである。正極材料としては、実施例1で得たLi<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>と粉碎した固体電解質を重量比で6:4の比で混合したものを用いた。この正極材料を91mg秤量し、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池Eを構成した。また、正極材料を304mg秤量し、同様に全固体リチウム二次電池Fを構成した。

【0125】これらの全固体リチウム二次電池において、リチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こるリチウムイオンの最大脱離量は、(化8)の反応に対応する全固体リチウム二次電池Eでは7.5mAh、全固体リチウム二次電池Fでは2.5mAhであり、各々負極の電位が不連続に変化する

(化15)あるいは(化16)の反応に対応するリチウムイオンの挿入量に比べて大なる構成となっている。

【0126】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様に定電流法による充放電サイクル挙動ならびに充電電圧に時間的な変動が生じ

【0119】負極材料としては、固体電解質粉末と、鉛-インジウム合金粉末を重量比で1:5の比率で混合したもの用いた。この負極材料を100mg秤量し、全固体リチウム二次電池の負極とした。

【0120】この負極へのリチウムイオンの挿入反応において、負極の電位が不連続に変化するリチウムイオンの挿入量は、

【0121】

【化15】



【0122】の反応に対応する6.94mAh、ならびに

【0123】

【化16】



た際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0127】その結果、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はなく、本発明によると充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0128】(実施例15)結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質として実施例1で用いたインジウムに代えて、リチウムチタン酸化物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を示す。

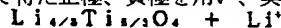
【0129】最初に、リチウムチタン酸化物を下記の方法で合成した。出発材料としては、水酸化リチウム(LiOH)と酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を用いた。まず、水酸化リチウムと酸化チタンが、Li:Ti=4:5となるよう秤量混合した。この混合物をペレット状に加圧成形し、空気中900°Cで20時間加熱することで、Li

$\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  で表されるリチウムチタン酸化物を得た。

【0130】リチウムイオン伝導性固体電解質、リチウムコバルト酸化物は、実施例1と同様の方法で合成、混合、秤量し、全固体リチウム二次電池の正極とした。

【0131】負極材料としては、固体電解質粉末と、上記で得たリチウムチタン酸化物を重量比で2:3の比率で混合したものを用いた。この負極材料を209mg秤量し、全固体リチウム二次電池の負極とした。

【0132】このようにして得た正極、負極を用い、実



【0134】の反応に対応する 22mA h である。したがって、この電池は、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、小である構成となっている。

【0135】つづいて比較のために、負極の重量を518mgとした以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池Hを構成した。この電池においては、リチウムチタン酸化物の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が44mA h であり、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、大である構成となっている。

【0136】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行った。但し、充電の終止電圧値は、本発明による全固体リチウム二次電池Gについては、充電曲線が不連続な変化を生じた電圧を充電の終止電圧とした。それに対して、比較のための全固体リチウム二次電池Hについては、24.6mA h を充電した際の端子電圧を充電の終止電圧とした。

【0137】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池Gでは、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかったのに対し、比較のために構成した全固体リチウム二次電池Hでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0138】つぎに、充電器の直流電圧値を3.25Vとした以外は、実施例1と同様の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

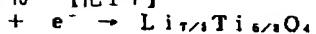
【0139】その結果、全固体リチウム二次電池Gでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、全固体リチウム二次電池Hでは、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0140】以上のように本発明によると、充放電サイ

施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池Gを構成した。この全固体リチウム二次電池Gにおいて、リチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量は、実施例1と同様に24.6mA h であり、それに対して、リチウムチタン酸化物へのリチウムイオンの挿入脱離反応においてリチウムチタン酸化物の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は、

【0133】

【化17】



クル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0141】(実施例16) 結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として実施例1で用いたインジウムに代えて、二硫化チタンを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、全固体リチウム二次電池を構成し、その特性を評価した。以下にその詳細を示す。

【0142】二硫化チタン (TiS<sub>2</sub>) は、硫黄と金属チタンを出発材料とし CVD 法により合成した。

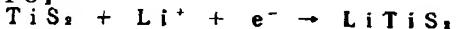
【0143】リチウムイオン伝導性固体電解質、リチウムコバルト酸化物は、実施例1と同様の方法で合成、混合、秤量し、全固体リチウム二次電池の正極とした。

【0144】負極材料としては、固体電解質粉末と、上記で得た二硫化チタン酸化物を重量比で2:3の比率で混合したものを用いた。この負極材料を153mg秤量し、全固体リチウム二次電池の負極とした。

【0145】このようにして得た正極、負極を用い、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池Iを構成した。この全固体リチウム二次電池Iにおいて、リチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量は、実施例1と同様に24.6mA h であり、それに対して、二硫化チタンへのリチウムイオンの挿入脱離反応において二硫化チタンの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は、

【0146】

【化18】



【0147】の反応に対応する 22mA h である。したがって、この電池は、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、小である構成となっている。

【0148】つづいて比較のために、負極の重量を306mgとした以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池Jを構成した。この電池においては、リチウムチタン酸化物の電位が不連続に変化するまでのリチウ

50

ムイオンの挿入量が4.4mA hであり、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、大である構成となっている。

【0149】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行った。但し、充電の終止電圧値は、本発明による全固体リチウム二次電池Iについては、充電曲線が不連続な変化を生じた電圧を充電の終止電圧とした。それに対して、比較のための全固体リチウム二次電池Jについては、2.4.6mA hを充電した際の端子電圧を充電の終止電圧とした。

【0150】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池Iでは、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかったのに対し、比較のために構成した全固体リチウム二次電池Jでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0151】つぎに、充電器の直流電圧値を2.5Vとした以外は、実施例1と同様の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0152】その結果、全固体リチウム二次電池Iでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、全固体リチウム二次電池 $\text{LiNiO}_2 \rightarrow \text{Li}_{0.8}\text{NiO}_2 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^-$

【0159】の反応に対応する2.4.7mA hであり、それに対して、インジウムへのリチウムイオンの挿入脱離反応に対してインジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は、実施例1と同様に(化3)の反応に対応する2.2.2mA hである。したがって、この電池は、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、小である構成となっている。

【0160】つづいて比較のために、インジウム箔の重量を1.90mgとした以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池Lを構成した。この電池においては、インジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が4.4.4mA hであり、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、大である構成となっている。

【0161】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行った。但し、充電の終止電圧値は、本発明による全固体リ

池Jでは、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0153】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0154】(実施例17) 正極活物質として、実施例1で用いた $\text{LiCoO}_2$ で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて、 $\text{LiNiO}_2$ で表されるリチウムニッケル酸化物を用い、全固体リチウム二次電池を構成した。以下にその詳細を示す。

【0155】まず、 $\text{LiNiO}_2$ を、酸化ニッケル(NiO)と水酸化リチウムを混合し、大気中800°Cで加熱することにより合成した。

【0156】このようにして得た $\text{LiNiO}_2$ を粉碎し、実施例1で得た固体電解質と重量比で3:2の比で混合し、正極材料とした。このようにして得た正極材料を300mg秤量したものを正極とした以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池Kを構成した。

【0157】この全固体リチウム二次電池において、リチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量は、

【0158】

【化19】



チウム二次電池Kについては、充電曲線が不連続な変化を生じた電圧を充電の終止電圧とした。それに対して、比較のための全固体リチウム二次電池Lについては、2.2.4.6mA hを充電した際の端子電圧を充電の終止電圧とした。

【0162】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池Kでは、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかったのに対して、比較のために構成した全固体リチウム二次電池Lでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0163】つぎに、充電器の直流電圧値を3.5Vとした以外は、実施例1と同様の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0164】その結果、全固体リチウム二次電池Kでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、全固体リチウム二次電池Lでは、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

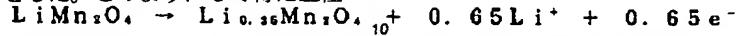
【0165】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0166】(実施例18) 正極活物質として、実施例1で用いた $\text{LiCoO}_2$ で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガ

ン酸化物を用い、全固体リチウム二次電池を構成した。以下にその詳細を示す。

【0167】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と酢酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) を混合し、大気中  $750^\circ\text{C}$  で加熱することにより合成した。

【0168】このようにして得た  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を粉碎し、実施例1で得た固体電解質、さらに電子導電材としてアセチレンブラックを重量比で  $3:1, 9:0, 1$  の比で混合し、正極材料とした。このようにして得た正極



【0171】の反応に対応する  $25.0\text{ mAh}$  であり、それに対して、インジウムへのリチウムイオンの挿入脱離反応に対してインジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量は、実施例1と同様に(化3)の反応に対応する  $22.2\text{ mAh}$  である。したがって、この電池は、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、小である構成となっている。

【0172】つづいて比較のために、インジウム箔の重量を  $190\text{ mg}$  とした以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池Nを構成した。この電池においては、インジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が  $44.4\text{ mAh}$  であり、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、大である構成となっている。

【0173】このようにして構成した全固体リチウム二次電池を用いて、実施例1と同様の充放電試験を行った。但し、充電の終止電圧値は、本発明による全固体リチウム二次電池Mについては、充電曲線が不連続な変化を生じた電圧を充電の終止電圧とした。それに対して、比較のための全固体リチウム二次電池Nについては、 $24.6\text{ mAh}$  を充電した際の端子電圧を充電の終止電圧とした。

【0174】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池Mでは、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかったのに対し、比較のために構成した全固体リチウム二次電池Nでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0175】つぎに、充電器の直流電圧値を  $3.65\text{ V}$  とした以外は、実施例1と同様の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

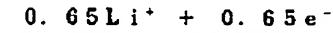
【0176】その結果、全固体リチウム二次電池Mでは、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、全固体リチウム二次電

池を  $432\text{ mg}$  秤量したものを正極とした以外は、実施例1と同様の方法で全固体リチウム二次電池Mを構成した。

【0169】この全固体リチウム二次電池Mにおいて、リチウムマンガン酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量は、

【0170】

【化20】



池Nでは、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0177】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0178】(実施例19) リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、実施例1で得た  $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$  に代えて  $0.05\text{Li}_2\text{O} - 0.57\text{Li}_2\text{S} - 0.38\text{SiS}_2$  で表される非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様に、全固体リチウム電池を構成しその特性を評価した。以下に、その詳細を示す。

【0179】硫化リチウムと硫化ケイ素、ならびに酸化リチウムをモル比で  $57:38:5$  の割合で秤量混合した。この混合物をグラッシーカーボン製坩堝に充填し、窒素ガス気流中で  $1000^\circ\text{C}$  で2時間溶融した。該溶融物を実施例1と同様に双ローラーで超急冷することにより、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0180】このようにして得たリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、実施例1と同様のインジウム箔量をそれぞれ用いた本発明による全固体リチウム二次電池ならびに比較のための全固体リチウム二次電池を構成し、実施例1と同様の充放電試験を行った。

【0181】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池では、充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかつたのに対し、比較のために構成した全固体リチウム二次電池では、充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0182】つぎに、実施例1と同様の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0183】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池では、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかつたのに対して、比較のために構成した全固体リチウム二次電池では、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0184】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0185】(実施例20) 本実施例においては、実施例1と同様に正極活物質として用いられる、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物として $Li_{0.5}CoO_2$ で表されるリチウムコバルト酸化物を、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質としてインジウムを、リチウムイオン伝導性固体電解質として $0.01Li_3PO_4-0.63Li_2S$

| 集合<br>電池 | 素電池(i)     |            |             |             | 素電池(ii)    |            |             |             |
|----------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
|          | 正極<br>(mg) | 負極<br>(mg) | Q1<br>(mAh) | Q2<br>(mAh) | 正極<br>(mg) | 負極<br>(mg) | Q1<br>(mAh) | Q2<br>(mAh) |
| S1       | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        |
| S2       | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        | 150        | 70         | 12.3        | 16.3        |
| S3       | 150        | 50         | 12.3        | 11.7        | 120        | 50         | 9.9         | 11.7        |
| S4       | 120        | 50         | 9.9         | 11.7        | 120        | 50         | 9.9         | 11.7        |

【0188】図7中、7、8は(表2)に構成を示した素電池(i)ならびに素電池(ii)である。この2つの素電池をコネクター9により直列に接続し、ステンレス製の電池容器10に入れ、絶縁性ガスケット11を介しステンレス製の蓋12により密封し、集合電池S1～S4を構成した。

【0189】なお、(表2)中には、正極ならびに負極の重量、各素電池においてリチウムコバルト酸化物への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こる最大脱離量Q1、すなわち(化8)の反応に対応する電気量、インジウムへのリチウムイオンの挿入脱離反応に対してインジウムの電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量Q2、すなわち(化3)の反応に対応する電気量を併せて示した。

【0190】集合電池S1においては、素電池(i)、(ii)ともにリチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量Q1に対して、リチウムイオンの挿入脱離反応にともない電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量Q2が、小である構成となっており、本発明の条件を満たす集合電池となっている。また、集合電池S2においても、2つの素電池のうち容量の小さな素電池(i)がQ1>Q2の構成となっており、本発明の条件を満たす集合電池となっている。

【0191】これらの集合電池に対して、集合電池S3では、容量の小さな素電池(ii)がQ1<Q2の構成となっており、また集合電池S4では、いずれの素電池もQ1<Q2の構成となっており、いずれも本発明の条件を満たさない。

【0192】これらの集合電池を用い、下記の充放電サイクル試験を行った。これらの電池を $250\mu A$ の定電

流で充電した。なお、電池の充電終了電圧は、(1)いずれかの素電池の正極中のリチウムコバルト酸化物が、 $Li_{0.5}CoO_2$ の組成となる反応に対応する電気量が流れた場合、(2)充電時の充電曲線に不連続な変化が生じた場合、の条件のうち、いずれか一方が生じた電圧とした。

【0193】また、放電電流も $250\mu A$ とし、放電終了電圧は4.5Vとした。上記の充放電条件でこれらの集合電池の充放電サイクル試験を行ったところ、集合電池S1、S2では、充放電サイクルにともなう充放電挙動の変化は観測されなかったのに対して、集合電池S3、S4では、充放電サイクルにともなう充放電容量の顕著な低下が観測された。

【0194】つぎに、以下の方法で、充電電圧に時間的な変動が生じた際の充放電サイクル挙動を調べた。

【0195】まず、充電器としては、上記定電流による充放電サイクル試験において決定された充電終了電圧に相当する電圧に、振幅0.1V、周波数1mHzの交流電圧を重畠した電圧を発生する電源を用いた。各々の集合電池を、この充電器で50時間充電し、その後、 $250\mu A$ の定電流で4.5Vまで放電する充放電サイクル試験を行った。

【0196】その結果、集合電池S1、S2では、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかったのに対して、集合電池S3、S4では、初期より放電容量が低く、さらに充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0197】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた集合電池が得られることがわかった。

【0198】(実施例21) 本実施例では、電極活物質の体積変化が充放電サイクル特性に及ぼす影響について調べた。他の実施例では、一体成形した全固体リチウム

二次電池ペレットをコイン電池ケース内に封口することで全固体リチウム二次電池を構成していたが、ここではラミネート材の中に全固体リチウム二次電池ペレットを封入した電池の特性を調べた。

【0199】負極活物質として  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、正極活物質として  $LiCoO_2$  を用い、実施例 15 の全固体リチウム二次電池 G と同様の全固体リチウム二次電池ペレットを成形した。成形した全固体リチウム二次電池ペレットの正負極それぞれに集電体として、ステンレス鋼製リードをスポット溶接したステンレス鋼製メッシュを圧着させ電極端子とした。これを、ステンレス箔にポリエチレンシートをラミネートしたフィルムに封入し、全固体リチウム二次電池 O とした。

【0200】つづいて比較のため、負極活物質として A 1、正極活物質として  $LiCoO_2$  を用い、実施例 2 の全固体リチウム二次電池 C と同様の全固体リチウム二次電池ペレットを成形し、全固体リチウム二次電池 O と同様にして全固体リチウム二次電池 P を構成した。

【0201】このように構成した全固体リチウム二次電池を用いて、それぞれ実施例 15 の全固体リチウム二次電池 G、実施例 2 の全固体リチウム二次電池 C と同様の充放電試験を行った。

【0202】その結果、本発明における全固体リチウム二次電池 O は充放電サイクルにともなう放電電気量の変化がほとんど観測されなかつたのに対し、比較のため構成した全固体リチウム二次電池 P では、初期の充電容量に対して放電容量が小さく、また充放電サイクルにともなう放電容量の低下が観測された。

【0203】全固体リチウム二次電池 P で良好な電池特性が得られなかつた原因としては、全固体リチウム二次電池のケースをラミネートフィルムに変更したため、電池ケース内に収納した場合に電池ペレットに加わっていたケースからの圧力が小さなものとなり、活物質の体積変化にともなう電池構成材料間の接合が失われやすくなつたためと思われる。

【0204】以上のように本発明によると、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池が得られることがわかつた。

【0205】なお、本発明の実施例においては、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質として、インジウム、アルミニウム、鉛-インジウム合金、リチウムチタン酸化物、二硫化チタンなどを用いた全固体リチウム二次電池についてのみ説明を行つたが、その他の金属あるいは合金、 $MnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $WO_2$ 、 $V_2O_5$ などの遷移金属酸化物、 $MoS_2$ 、 $NbS_2$ 、 $V_2S_4$ などの遷移金属硫化物、あるいは複合酸化物などを用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は、結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化

を示す物質としてこれら実施例で説明を行つたものに限定されるものではない。

【0206】また、本発明の実施例においては、正極に用いられる結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物を用いたものについてのみ説明を行つたが、その他リチウム鉄酸化物、リチウムニッケルコバルト酸化物、リチウムニッケルバナジウム酸化物、リチウムマンガンクロム酸化物などの、本発明の実施例では説明を行わなかつたリチウム遷移金属酸化物を用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は、正極に用いられる結晶構造中のリチウムイオンサイトへのリチウムイオンの可逆的な電気化学的挿入脱離反応を生じるリチウム遷移金属酸化物としてこれら実施例で説明を行つたものに限定されるものではない。

【0207】また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $0.01Li_3PO_4 - 0.63Li_2S - 0.36SiS_2$ 、 $0.05Li_2O - 0.57Li_2S - 0.38SiS_2$  のリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質について説明を行つたが、これらの固体電解質の各成分比の異なつたもの、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - B_2S_3$  など実施例では説明を行わなかつた他の硫化物を含むもの、 $LiCl - Li_2S - SiS_2$ 、 $LiBr - Li_2S - P_2S_5$  など他のハロゲン化リチウムを含むもの、また  $LiI - Li_2S - SiS_2 - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2$  などの擬 4 元系のもの、あるいは酸化物を主体としたものなど、あるいは  $Li_3N$ 、 $Li_{1.3}Sc_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 、 $Li_{0.2}La_{0.6}TiO_3$  などの実施例では説明を行わなかつた結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いても同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はリチウムイオン伝導性無機固体電解質として、これら実施例で説明を行つたものに限定されるものではない。

【0208】また、本発明の実施例においては、全固体リチウム二次電池である 2 つの素電池を同一の電池容器内に直列接続に構成したものについてのみ説明を行つたが、その他、さらに多数の素電池を接続したもの、並列接続の構成を有するもの、複数容器内に構成された全固体リチウム二次電池を直列あるいは並列に接続したもの、あるいは有機溶媒電解質を用いたリチウム二次電池と接続したもの、またニッケル-カドミウム電池などの他の二次電池と接続したものにおいても同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0209】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、リチウム遷移金属酸化物の可逆的なリチウムイオンの挿入脱離を起こすリチウムイオンの最大脱離量に対して、リチウム

イオンの挿入脱離反応にともなう電位の不連続な変化を示す物質の電位が不連続に変化するまでのリチウムイオンの挿入量が、等しいか又は小である構成とすることにより、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池を得ることができた。

【0210】また本発明によれば、少なくとも最小の容量を有する素電池として上記の全固体リチウム二次電池を用いることにより、充放電サイクル特性に優れた集合電池を得ることができた。

【0211】また本発明によれば、充電電気量に対して、電圧  $V_1$  から電圧  $V_2$  への不連続な電圧変化を生じるこれらの電池を、電圧  $V_2$  以下で充電することにより、全固体リチウム二次電池の充放電サイクル特性を優れたものとすることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 本発明における全固体リチウム二次電池の作動原理を説明した正極および負極の単極電位の変化を示した図

(b) 本発明における全固体リチウム二次電池の作動原理を説明した電池の起電力の変化を示した図

【図2】(a) 比較例の全固体リチウム二次電池の作動原理を説明した正極および負極の単極電位の変化を示した図

(b) 比較例の全固体リチウム二次電池の作動原理を説

明した電池の起電力の変化を示した図

【図3】本発明の一実施例における全固体リチウム二次電池の断面図

【図4】本発明の一実施例ならびに比較例における全固体リチウム二次電池の充電曲線を示した図

【図5】本発明の一実施例ならびに比較例における全固体リチウム二次電池の充放電サイクル特性を示した図

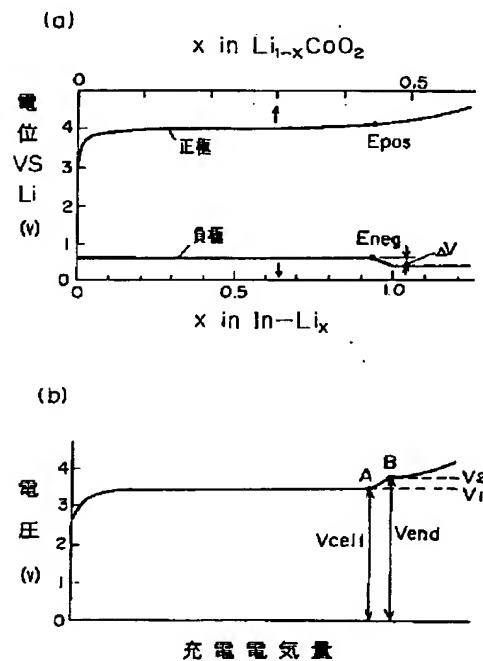
【図6】本発明の一実施例ならびに比較例における全固体リチウム二次電池の充放電サイクル特性を示した図

【図7】本発明の一実施例における集合電池の断面図

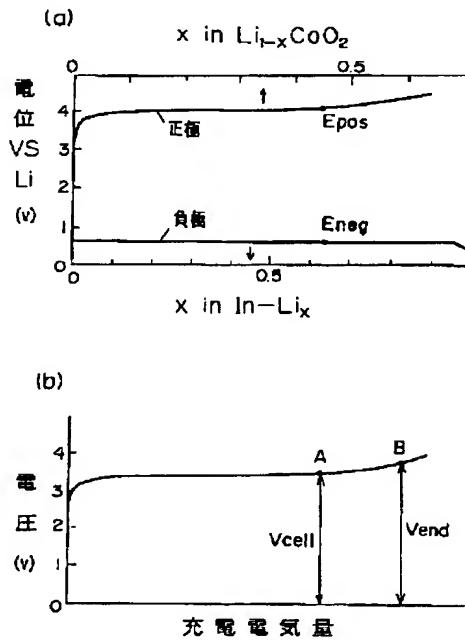
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 固体電解質層
- 3 負極
- 4 電池容器
- 5 ガスケット
- 6 蓋
- 7 素電池(i)
- 8 素電池(ii)
- 9 コネクター
- 10 電池容器
- 11 ガスケット
- 12 蓋

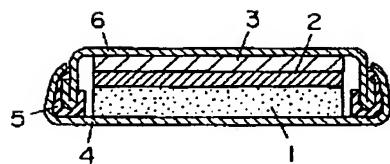
【図1】



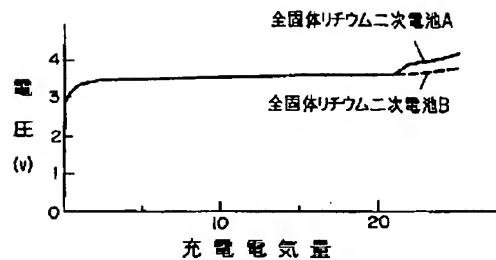
【図2】



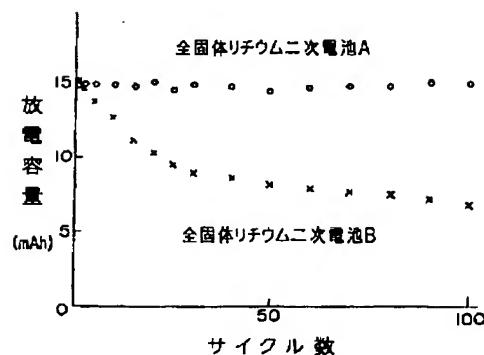
【図3】



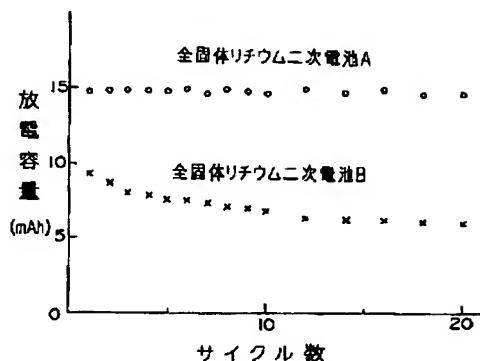
【図4】



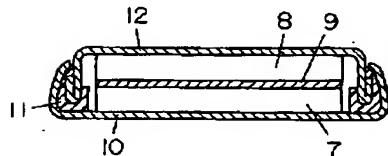
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 近藤 繁雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内